1. CORROSIÓN HÚMEDA O ELECTROQUÍMICA

1.1. Conceptos fundamentales

- **Definición:** Degradación de un metal por reacción electroquímica en presencia de un electrolito (medio acuoso).
- **Característica principal:** Las reacciones de oxidación y reducción pueden ocurrir en zonas separadas de la superficie metálica.

1.2. Reacciones electroquímicas

- **Reacción anódica (oxidación):**

$$\mathrm{Me} \rightarrow \mathrm{Me^{n+}} + \mathrm{ne^-}$$

  El metal se disuelve (pérdida de masa).
- **Reacción catódica (reducción):** Depende del medio:
  - Medio ácido: $2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{H_2}\uparrow$
  - Medio neutro/alcalino: $\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H_2O} + 4\mathrm{e^-} \rightarrow 4\mathrm{OH^-}$
  - Presencia de oxidantes: $\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Fe^{2+}}$

1.3. Condiciones necesarias para la corrosión húmeda

- Debe existir una **diferencia de potencial** (ánodo y cátodo).
- Debe haber un **electrolito** que permita el transporte iónico.
- Debe existir una **conexión metálica** entre ánodo y cátodo (el mismo metal).
- Debe haber un **oxidante** que acepte los electrones (reacción catódica).

1.4. Tipos de celdas electroquímicas en corrosión

- **Celda galvánica:** Dos metales distintos en el mismo electrolito.
- **Celda de concentración:** Mismo metal, diferente concentración de iones o de oxígeno (aireación diferencial).
- **Celda de temperatura:** Mismo metal con diferentes temperaturas.
- **Celda activa-pasiva:** Metal con zonas activas y pasivas (ej. por rotura de capa pasiva).

1.5. Potencial de electrodo

- **Potencial de equilibrio:** Diferencia de potencial entre un metal y una solución de sus iones en equilibrio.
- **Serie galvánica:** Ordena metales y aleaciones por su potencial en un medio específico (ej. agua de mar). Los más activos (anódicos) se corroen preferentemente.
- **Potencial de celda:**

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

  (usando potenciales de reducción).
- **Energía libre:** $\Delta G = -nFE$. Reacción espontánea si $\Delta G < 0 \Rightarrow E > 0$.

1.6. Factores que influyen en la corrosión húmeda

- pH del medio, concentración de oxígeno, temperatura, velocidad del fluido, conductividad, formación de productos de corrosión.

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **¿Cuál es la diferencia fundamental entre corrosión húmeda y seca?**
  Rta: En la corrosión húmeda las reacciones anódica y catódica pueden estar separadas espacialmente; en la seca ocurren en el mismo lugar formando una película sólida.
- **¿Qué reacción catódica ocurre en un medio neutro aireado?**
  Rta: Reducción de oxígeno: $\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H_2O} + 4\mathrm{e^-} \rightarrow 4\mathrm{OH^-}$.
- **¿Es posible la corrosión húmeda sin electrolito?**
  Rta: No, el electrolito es indispensable para el transporte iónico y el cierre del circuito.
- **Explique el funcionamiento de una celda de aireación diferencial.**
  Rta: Zonas con diferente concentración de oxígeno: la zona con menor oxígeno actúa como ánodo (se corroe), la de mayor oxígeno como cátodo. Ejemplo: una gota de agua sobre acero.
- **¿Cómo se calcula el potencial de una celda galvánica y qué signo indica espontaneidad?**
  Rta: $E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$ (potenciales de reducción). Si $E_{\text{celda}} > 0$, la reacción es espontánea ($\Delta G < 0$).
- **Diferencia entre serie galvánica y serie de potenciales estándar.**
  Rta: La serie de potenciales estándar es para metales puros en condiciones estándar (1M, 25°C). La serie galvánica es para un medio específico (ej. agua de mar) e incluye aleaciones.
- **Enumere las cuatro condiciones necesarias para que ocurra corrosión electroquímica.**
  Rta: (1) Ánodo y cátodo (diferencia de potencial), (2) electrolito, (3) conexión metálica, (4) oxidante.

2. MÉTODOS PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

2.1. Métodos gravimétricos (pérdida de peso)

- **Principio:** Se expone una probeta de masa y área conocidas al medio corrosivo durante un tiempo determinado. Luego se eliminan los productos de corrosión y se vuelve a pesar.
- **Velocidad de corrosión:**

$$v = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \quad [\mathrm{g/m^2 \cdot día}] \text{ o } [\mathrm{mg/dm^2 \cdot día}]$$

- **Penetración media:**

$$v_{\text{pen}} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A \cdot t} \quad [\mathrm{mm/año}]$$

  donde ρ es la densidad del metal.

2.2. Métodos electroquímicos

- **Curvas de polarización:** Aplicando corriente o potencial se obtiene i_{corr} a partir del diagrama de Evans (intersección de ramas anódica y catódica).
- **Resistencia a la polarización (Rp):** Método de Stern-Geary:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}, \quad B = \frac{\beta_a \beta_c}{2{,}303(\beta_a + \beta_c)}$$

  donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel.
- **Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS):** Mide resistencia a la transferencia de carga y capacitancia de la doble capa.

2.3. Relación con la ley de Faraday

La pérdida de masa se relaciona con la corriente:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot a}{n \cdot F}$$

Derivando:

$$v = \frac{i \cdot a}{n \cdot F} \quad [\mathrm{g/cm^2 \cdot s}]$$

donde i es la densidad de corriente de corrosión, a el peso atómico, n el número de electrones intercambiados y F la constante de Faraday.

2.4. Cálculo para aleaciones (peso equivalente)

Para aleaciones, se calcula el peso equivalente PE:

$$PE = \left[\sum \frac{f_i \cdot n_i}{a_i} \right]^{-1}$$

donde f_i es la fracción másica del elemento i, n_i sus electrones intercambiados y a_i su peso atómico. Ejemplo: para acero inoxidable 304 (19 % Cr, 9.25 % Ni, 71.75 % Fe), $PE \approx 25{,}12$.

2.5. Otros métodos indirectos

- **Medición de espesores:** Ultrasónico, radiografía, microscopía.
- **Propiedades mecánicas:** Pérdida de resistencia a la tracción o dureza.
- **Propiedades eléctricas:** Aumento de resistividad por corrosión.
- **Análisis químico del medio:** Determinación de iones metálicos disueltos.

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **¿Cómo se calcula la velocidad de corrosión en mm/año a partir de datos de pérdida de peso?**
  Rta: $v_{\text{pen}} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A \cdot t}$, donde Δm es pérdida de masa, ρ densidad, A área expuesta y t tiempo.
- **¿Qué ventajas tienen los métodos electroquímicos sobre los gravimétricos?**
  Rta: Son más rápidos (minutos vs. días/semanas), permiten estudios cinéticos en tiempo real, son sensibles a velocidades muy bajas y no destructivos si se usan correctamente.
- **¿Cómo se determina la densidad de corriente de corrosión i_{corr} a partir de una curva de polarización?**
  Rta: Extrapolando las rectas de Tafel anódica y catódica hasta su intersección; el punto de corte da $\log i_{\text{corr}}$ y E_{corr}.
- **¿Qué información proporciona el método de resistencia a la polarización?**
  Rta: Permite calcular i_{corr} mediante $i_{\text{corr}} = B/R_p$, donde R_p es la pendiente de la curva E vs. i cerca de E_{corr} y B combina las pendientes de Tafel.
- **¿Cómo se calcula el peso equivalente para una aleación?**
  Rta: $PE = \left[\sum \frac{f_i \cdot n_i}{a_i}\right]^{-1}$. Ejemplo práctico: para el acero 304, $PE \approx 25{,}12$.
- **Una muestra de acero de 10 $\mathbf{cm^2}$ pierde 15 mg en 30 días. Calcule la velocidad en mm/año ($\rho = 7{,}8$ $\mathbf{g/cm^3}$).**
  Rta: $v = \frac{0{,}015}{7{,}8 \cdot 10 \cdot 30}$ g/cm^2·día. Convertir a mm/año: multiplicar por 365 y por 10 para pasar de cm a mm. Resultado: $\approx 0{,}023$ mm/año.
- **¿Cuándo se prefiere un método gravimétrico sobre uno electroquímico?**
  Rta: Cuando se necesita medir corrosión en condiciones de servicio reales durante largos períodos, o cuando el medio no es adecuado para mediciones electroquímicas (muy resistivo, gases, etc.).

3. SIGNIFICADO TÉCNICO Y ECONÓMICO DE LA CORROSIÓN

3.1. Impacto económico

- **Costos directos:** Reemplazo de equipos, reparaciones, mantenimiento, sobreespesores de corrosión en diseño.
- **Costos indirectos:** Pérdida de producción, paradas de planta, pérdida de producto (fugas), contaminación ambiental, sobrecostos por eficiencia.
- **Estimación mundial:** 3-5 % del PBI de países industrializados.
- **Estudio EE.UU. (1975/1995):** Demostró que gran parte de las pérdidas son evitables con mejores prácticas.

3.2. Distribución de costos evitables

- **Selección incorrecta de materiales:** 25-30 % de los costos evitables.
- **Diseño inadecuado:** 20-25 %.
- **Protección deficiente:** 15-20 % (recubrimientos, protección catódica).
- **Procesos de fabricación:** 10-15 % (tensiones residuales, tratamientos térmicos).
- **Mantenimiento insuficiente:** 10-15 %.

3.3. Curva costo de protección vs. costo de daños

- **Costo de protección (I):** Aumenta con medidas más sofisticadas (materiales nobles, recubrimientos especiales, sobreespesores).
- **Costo de daños (II):** Disminuye a medida que aumentan las medidas de protección.
- **Punto óptimo (P):** Mínimo costo total (protección + daños). Más allá de P solo se justifica para componentes críticos (bombas, reactores, intercambiadores).

3.4. Catástrofes por corrosión

- **Explosión de Guadalajara (México, 1992):** Tubería de agua instalada cerca de una línea de gasolina. Corrosión en tubería de gasolina provocó fugas al alcantarillado. Más de 200 muertos, 1500 heridos, 1600 edificios dañados.
- **Vuelo Aloha 243 (1988):** Boeing 737 con 19 años de servicio. Corrosión por rendija en juntas traslapadas del fuselaje + fatiga por ciclos de presurización. Pérdida de gran parte del fuselaje en pleno vuelo. Una azafata falleció.
- **Contaminación ambiental:** Derrames de tanques, tuberías y buques por corrosión no controlada. Daños ecológicos de larga duración.

3.5. Costos de seguridad y medio ambiente

- Fallas catastróficas afectan vidas humanas (responsabilidad civil y penal).
- Normativas cada vez más exigentes (códigos de construcción, inspecciones obligatorias).
- Costos de remediación ambiental superan ampliamente el valor del equipo fallado.

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **¿Qué porcentaje del PBI representan los costos por corrosión en países industrializados?**
  Rta: Entre 3 % y 5 % del PBI.
- **¿Cuáles son los principales rubros de costos evitables en corrosión?**
  Rta: Selección incorrecta de materiales (25-30 %), diseño inadecuado (20-25 %), protección deficiente (15-20 %), procesos de fabricación (10-15 %), mantenimiento insuficiente (10-15 %).
- **Explique la curva de costo de protección vs. costo de daños. ¿Dónde está el punto óptimo?**
  Rta: La curva de protección (I) aumenta con mejores medidas. La curva de daños (II) disminuye. El punto óptimo (P) es donde la suma de ambos costos es mínima. Más allá de P solo se justifica para equipos críticos.
- **¿Qué causó la explosión de Guadalajara en 1992?**
  Rta: Corrosión en una tubería de gasolina por filtración de agua desde una tubería de agua mal instalada. La gasolina filtró al alcantarillado y explotó.
- **¿Qué rol jugó la corrosión en el accidente del vuelo Aloha 243?**
  Rta: Corrosión por rendija en las juntas traslapadas del fuselaje, con acumulación de productos de corrosión voluminosos (trihidrato de alúmina). Esto separó las chapas, generó concentración de tensiones y aceleró la fatiga por ciclos de presurización.
- **¿Por qué los costos indirectos de corrosión suelen superar a los directos?**
  Rta: Porque incluyen pérdida de producción, paradas de planta, multas por contaminación, daño a la imagen corporativa y litigios.
- **Mencione tres ejemplos de catástrofes relacionadas con corrosión.**
  Rta: (1) Explosión de Guadalajara (México, 1992), (2) Vuelo Aloha 243 (1988), (3) Derrames de buques por corrosión en tanques.

4. MORFOLOGÍAS DE CORROSIÓN

4.1. Corrosión uniforme o generalizada

- **Descripción:** Pérdida de metal homogénea en toda la superficie. Fácil de detectar, medir y predecir.
- **Ejemplo:** Oxidación de estructuras de acero al carbono sin protección.
- **Prevención:** Selección de materiales, recubrimientos, inhibidores, protección catódica, sobreespesor.

4.2. Corrosión galvánica

- **Descripción:** Ataque acelerado del metal menos noble (ánodo) cuando está en contacto eléctrico con uno más noble (cátodo) en un electrolito.
- **Factores:** Diferencia de potencial, relación de áreas (ánodo pequeño/cátodo grande es lo peor), distancia, conductividad del medio.
- **Prevención:** Materiales similares, aislar, ánodo de sacrificio, relación de áreas favorable.

4.3. Corrosión por rendija (crevice)

- **Descripción:** Ataque localizado en rendijas o bajo depósitos donde el electrolito está estancado.
- **Mecanismo:** Celda de aireación diferencial (zona con bajo O_2 es anódica). Acidificación autocatalítica por hidrólisis.
- **Prevención:** Diseño que evite rendijas, juntas no absorbentes, soldadura a tope, filtrado.

4.4. Corrosión filiforme

- **Descripción:** Rastros de corrosión bajo recubrimientos (pinturas, lacas) en forma de hilos.
- **Mecanismo:** Cabeza del filamento es anódica (ácida, alta concentración de Cl^-), cola acumula productos.
- **Prevención:** Control de humedad (65-90 % HR), recubrimientos impermeables o frágiles.

4.5. Corrosión por picadura (pitting)

- **Descripción:** Cavidades o "pits.[en] el material. Muy peligrosa (difícil de detectar y predecir).
- **Mecanismo:** Autocatalítico: dentro del pit se acumulan Cl^- y H^+, acelerando el ataque.
- **Índice PRE:** $\%Cr + 3{,}3\,\%Mo + 16\,\%N$ (mayor valor, mejor resistencia).
- **Prevención:** Materiales con alto PRE, microestructura homogénea, evitar halógenos.

4.6. Corrosión por erosión

- **Descripción:** Degradación acelerada por movimiento relativo entre electrolito y superficie. Remueve capas pasivantes.
- **Subtipos:**
  - *Impingement:* impacto de partículas en cambios de dirección.
  - *Cavitación:* colapso de burbujas de vapor (hélices, bombas).
  - *Fretting:* frotado por vibración entre superficies bajo carga.
- **Prevención:** Diseño hidrodinámico, materiales más duros, recubrimientos, lubricación.

4.7. Corrosión selectiva (desaleación)

- **Descripción:** Disolución preferencial de un elemento de la aleación.
- **Dezincificación (latones):** Pérdida de Zn, queda Cu poroso y débil. Prevención: latón rojo (<15 % Zn), inhibidores (As, Sn).
- **Grafitización (fundiciones grises):** Pérdida de Fe, queda red de grafito sin resistencia. Ocurre en ambientes neutros.

4.8. Corrosión intergranular

- **Descripción:** Ataque localizado en bordes de grano.
- **Sensitización (aceros inox austeníticos):** Calentamiento 500-900°C (soldadura) precipita carburos de Cr en bordes. Zonas adyacentes se empobrecen en Cr (<12 %).
- **Prevención:** Aceros bajo C (grado L, <0.03 % C), estabilizados (Ti, Nb), solubilizado y temple.

4.9. Agrietamiento ambiental

- **SCC (corrosión bajo tensión):** Fisuración frágil bajo tensión de tracción + medio específico (ej. aceros inox en cloruros). Fisuras ramificadas.
- **Corrosión fatiga:** Reducción de resistencia a fatiga por medio corrosivo. Sin límite de fatiga definido.
- **HIC (fisuración por hidrógeno):** Penetración de H atómico. Causa ampollas o fragilización. H_2S acelera.

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **Diferencie corrosión uniforme de corrosión localizada. ¿Cuál es más peligrosa y por qué?**
  Rta: La uniforme es predecible y fácil de medir. La localizada (pitting, SCC, intergranular) es más peligrosa porque es difícil de detectar y puede causar fallas catastróficas sin pérdida significativa de masa.
- **¿Qué condiciones favorecen la corrosión por rendija?**
  Rta: Separaciones de 0.1-1 mm que permiten entrada de electrolito pero dificultan difusión de oxígeno. También depósitos sólidos, juntas, roscas.
- **Explique el mecanismo autocatalítico del pitting.**
  Rta: Dentro del pit: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$. Los cationes se hidrolizan: $Me^{n+} + H_2O \rightarrow Me(OH)^{(n-1)+} + H^+$. El pH baja, atrayendo Cl^- para neutralidad. Se forma HCl, acelerando la disolución.
- **¿Qué es el PRE y para qué sirve?**
  Rta: Pitting Resistance Equivalent: $\%Cr + 3{,}3\,\%Mo + 16\,\%N$. Estima la resistencia de un acero inoxidable al picado. Valores >32 indican buena resistencia.
- **¿Qué es la sensitización en aceros inoxidables?**
  Rta: Precipitación de carburos de cromo ($Cr_{23}C_6$) en bordes de grano por calentamiento entre 500-900°C. Las zonas adyacentes se empobrecen en Cr (<12 %) y pierden resistencia.
- **Diferencie SCC, corrosión fatiga y HIC.**
  Rta: SCC: tensión estática + medio específico. Corrosión fatiga: tensión cíclica + cualquier medio. HIC: hidrógeno atómico + tensiones (puede ser estática o residual).
- **¿Cómo se previene la corrosión intergranular en aceros inoxidables?**
  Rta: Usando aceros con bajo carbono (grado L, <0.03 % C), aceros estabilizados con Ti o Nb (321, 347), o realizando tratamiento de solubilizado y temple.

5. TERMODINÁMICA DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN

5.1. Conceptos fundamentales

- La termodinámica indica si una reacción de corrosión es **posible** (espontánea) o no, pero no dice nada sobre la **velocidad** (eso es cinética).
- Una reacción es espontánea si hay una disminución de la energía libre de Gibbs ($\Delta G < 0$).

5.2. Energía libre de Gibbs y potencial

- Relación fundamental:

$$\Delta G = -nFE$$

  donde n = número de electrones, F = constante de Faraday (96500 C/eq), E = potencial de celda.
- Si $\Delta G < 0 \Rightarrow E > 0$ (reacción espontánea).
- Si $\Delta G > 0 \Rightarrow E < 0$ (reacción no espontánea).

5.3. Potencial de electrodo estándar

- **Definición:** Potencial de un electrodo metálico en equilibrio con una solución 1M de sus iones a 25°C, medido contra el electrodo estándar de hidrógeno (EEH = 0 V).
- **Serie electromotriz:** Lista de potenciales estándar de reducción (E°).
  - Metales nobles: E° positivo (Au, Pt, Ag).
  - Metales activos: E° negativo (Mg, Zn, Al).
- **Interpretación:** Cuanto más negativo es E°, mayor es la tendencia a oxidarse (corroerse).

5.4. Potencial de celda

Para una reacción redox completa:

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

(siempre usando potenciales de reducción).

5.5. Ecuación de Nernst

Para condiciones no estándar (concentraciones $\neq$ 1M, temperatura $\neq$ 25°C):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\text{oxid}}}{a_{\text{red}}}\right)$$

A 25°C, simplificando:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log\left(\frac{[\text{oxid}]}{[\text{red}]}\right)$$

5.6. Aplicación a la corrosión

- Para predecir si un metal se corroerá en un medio dado, se compara el potencial del metal con el potencial de la reacción catódica disponible (reducción de H^+ u O_2).
- **Ejemplo:** Zn en HCl:
  - Ánodo: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ ($E^\circ = -0{,}763$ V)
  - Cátodo: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ($E^\circ = 0{,}000$ V)
  - $E_{\text{celda}} = 0{,}000 - (-0{,}763) = +0{,}763$ V $>0 \Rightarrow$ espontáneo.

5.7. Limitaciones de la termodinámica en corrosión

- Solo predice posibilidad, no velocidad.
- No considera formación de películas protectoras (pasivación) que pueden hacer que un material termodinámicamente inestable sea útil en la práctica (ej. Al en agua).
- No considera efectos cinéticos como sobrepotenciales.

5.8. Equilibrio electroquímico

- En el equilibrio, la velocidad de oxidación iguala a la de reducción.
- Hay intercambio dinámico de cargas, pero no corriente neta.
- La densidad de corriente de intercambio i_0 es la velocidad de este intercambio en equilibrio.

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **¿Qué información proporciona la termodinámica sobre un proceso de corrosión?**
  Rta: Indica si la reacción es posible (espontánea) o no, mediante el signo de ΔG o E_{celda}. No dice nada sobre la velocidad.
- **¿Cómo se calcula el potencial de una celda galvánica?**
  Rta: $E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$, usando potenciales de reducción estándar.
- **¿Qué significa un potencial de celda negativo?**
  Rta: Significa $\Delta G > 0$, por lo tanto la reacción no es espontánea en esas condiciones.
- **¿Para qué sirve la ecuación de Nernst?**
  Rta: Para calcular el potencial de un electrodo o celda cuando las concentraciones no son 1M o la temperatura no es 25°C.
- **Calcule E°_{celda} para la corrosión del hierro en medio ácido. Datos: Fe^{2+}/Fe $E^\circ = -0{,}44$ V, H^+/H_2 $E^\circ = 0{,}00$ V.**
  Rta: $E_{\text{celda}} = 0{,}00 - (-0{,}44) = +0{,}44$ V (espontánea).
- **¿Por qué el aluminio, siendo muy activo ($E^\circ = -1{,}66$ V), se usa en aplicaciones donde resiste la corrosión?**
  Rta: Porque forma una capa pasiva de Al_2O_3 muy adherente y protectora que aísla el metal del medio. La termodinámica dice que debería corroerse, pero la cinética (pasivación) lo impide.
- **Diferencia entre serie electromotriz (potenciales estándar) y serie galvánica.**
  Rta: La serie electromotriz es para metales puros en condiciones estándar (1M, 25°C). La serie galvánica es para metales y aleaciones en un medio específico (ej. agua de mar) y refleja el comportamiento real en servicio.
- **¿Qué condición debe cumplirse para que una reacción de corrosión sea espontánea?**
  Rta: $E_{\text{celda}} > 0$, lo que implica que el potencial del cátodo (reducción) debe ser mayor que el potencial del ánodo (oxidación).

6. DIAGRAMA POTENCIAL - pH (MARCEL POURBAIX)

6.1. Concepto general

- Los diagramas de Pourbaix son "mapas"termodinámicos que muestran las fases estables de un metal en agua en función del potencial electroquímico (poder oxidante) y el pH del medio.
- Se construyen a partir de la ecuación de Nernst y constantes de equilibrio.
- Suponen condiciones de equilibrio a 25°C y concentraciones de especies disueltas típicamente 10^{-6} M.

6.2. Regiones fundamentales

- **Inmunidad:** El metal es termodinámicamente estable. No hay corrosión. Zona donde el metal permanece en estado metálico.
- **Corrosión:** Las especies iónicas del metal (ej. Fe^{2+}, Al^{3+}) son estables en solución. El metal se disuelve activamente.
- **Pasividad:** Un óxido o hidróxido sólido (ej. Fe_2O_3, Al_2O_3) es termodinámicamente estable. Si la capa es compacta y adherente, la velocidad de corrosión es muy baja.

6.3. Líneas de estabilidad del agua

- **Línea inferior (a):** $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (o $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$).

$$E = 0 - 0{,}059\text{pH} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

  Por debajo de esta línea, el agua se descompone produciendo H_2.
- **Línea superior (b):** $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$.

$$E = 1{,}23 - 0{,}059\text{pH} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

  Por encima de esta línea, el agua se descompone produciendo O_2.
- Entre ambas líneas, el agua es termodinámicamente estable.

6.4. Diagrama de Pourbaix del hierro

- **Zona de inmunidad:** Potenciales muy negativos (por debajo de la línea del hierro).
- **Zona de corrosión:**
  - pH <9 aproximadamente: Fe^{2+} estable.
  - pH >12 aproximadamente: $HFeO_2^-$ (ion ferroso) estable.
- **Zona de pasividad:** pH entre 9 y 12, potenciales intermedios. Fe_3O_4 (magnetita) y Fe_2O_3 (hematita) son estables.

6.5. Diagrama de Pourbaix del aluminio

- **Zona de inmunidad:** Potenciales muy negativos.
- **Zona de corrosión:**
  - pH <4: Al^{3+} estable.
  - pH >8.5: AlO_2^- (aluminato) estable.
- **Zona de pasividad:** pH entre 4 y 8.5. $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (hidrato de alúmina) estable.
- El aluminio es **anfótero**: se corroe tanto en medios ácidos como alcalinos.

6.6. Aplicaciones prácticas

- Predecir condiciones de inmunidad (útiles para protección catódica).
- Identificar rangos de pH donde un metal puede ser pasivo.
- Seleccionar materiales para medios específicos.
- Interpretar mecanismos de corrosión localizada (ej. acidificación dentro de pits o rendijas).

6.7. Limitaciones

- Son diagramas **termodinámicos**: no dan información sobre velocidad de corrosión.
- Suponen equilibrio, que no siempre se alcanza en la práctica.
- No consideran efectos de iones complejantes (ej. cloruros que pueden romper la pasividad).
- El pH considerado es el local (en la superficie del metal), que puede diferir del pH del medio masivo.
- Válidos solo a 25°C (aunque existen versiones para temperaturas elevadas).

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **¿Qué son los diagramas de Pourbaix y para qué sirven?**
  Rta: Son diagramas potencial-pH que muestran las fases termodinámicamente estables de un metal en agua. Sirven para predecir condiciones de inmunidad, corrosión o pasividad.
- **¿Cuáles son las tres regiones principales de un diagrama de Pourbaix?**
  Rta: Inmunidad (metal estable), corrosión (ión soluble estable), pasividad (óxido/hidróxido sólido estable).
- **¿Qué representan las líneas (a) y (b) en un diagrama de Pourbaix?**
  Rta: La línea (a) es la de evolución de hidrógeno ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). La línea (b) es la de evolución de oxígeno ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$). Entre ambas, el agua es estable.
- **¿Qué significa que el aluminio sea un metal anfótero según su diagrama de Pourbaix?**
  Rta: Significa que se corroe tanto en medios ácidos (formando Al^{3+}) como en medios alcalinos (formando AlO_2^-). Solo es pasivo en un rango intermedio de pH (4-8.5).
- **¿Por qué un material puede estar en zona de corrosión según Pourbaix pero no corroerse en la práctica?**
  Rta: Porque los diagramas son termodinámicos; no consideran cinética. Puede haber pasivación por formación de una capa protectora (aunque termodinámicamente el óxido no sea la fase más estable) o sobrepotenciales que retrasan las reacciones.
- **¿Cómo se usa el diagrama de Pourbaix para diseñar protección catódica?**
  Rta: La protección catódica consiste en bajar el potencial del metal hasta la zona de inmunidad del diagrama, donde el metal es termodinámicamente estable y no se corroe.
- **¿Qué limitaciones tienen los diagramas de Pourbaix?**
  Rta: Son solo termodinámicos (no cinética), suponen equilibrio (rara vez alcanzado), no consideran iones agresivos como Cl^-, y el pH considerado es el local, que puede diferir del global.
- **Según el diagrama de Pourbaix del hierro, ¿en qué condiciones es pasivo?**
  Rta: En el rango de pH aproximadamente 9-12 y potenciales intermedios, donde son estables Fe_3O_4 y Fe_2O_3.

7. CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN

7.1. Conceptos fundamentales

- La termodinámica indica si la corrosión es **posible**; la cinética indica a qué **velocidad** ocurre.
- La velocidad de corrosión puede variar con el tiempo (aumentar, disminuir o mantenerse constante).

7.2. Comportamiento temporal de la velocidad de corrosión

- **Tipo I (autoestimulante):** La velocidad aumenta con el tiempo (ej. por acumulación de productos ácidos en rendijas).
- **Tipo II (velocidad constante):** Régimen estacionario (ej. control por difusión con corriente límite constante).
- **Tipo III (autorretardante):** La velocidad disminuye con el tiempo (ej. formación de capas de productos que protegen).
- **Tipo IV (tendencia a anularse):** La velocidad tiende a cero (pasivación).

7.3. Expresión de la velocidad de corrosión

- **Pérdida de peso por unidad de área y tiempo:**

$$v = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \quad [\text{g/m}^2\cdot\text{día}], [\text{mg/dm}^2\cdot\text{día}]$$

- **Penetración media:**

$$v_{\text{pen}} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A \cdot t} \quad [\text{mm/año}], [\text{mpy}]$$

- **Relación con corriente (Ley de Faraday):**

$$v = \frac{i \cdot a}{n \cdot F} \quad \Rightarrow \quad v_{\text{pen}} = 0{,}00327 \frac{i \cdot a}{n \cdot \rho} \quad [\text{mm/año}]$$

7.4. Densidad de corriente de intercambio (i_0)

- En el equilibrio, la velocidad de oxidación iguala a la de reducción.
- i_0 es la densidad de corriente correspondiente a ese intercambio dinámico.
- Depende del material, de la reacción redox y de la concentración de especies.
- Ejemplo: para H^+/H_2, i_0 es alta en Pt ($\sim 10^{-3}$ A/cm²) y muy baja en Hg ($\sim 10^{-12}$ A/cm²).

7.5. Polarización

- Desviación del potencial de equilibrio cuando circula una corriente neta.
- **Sobretensión (η):** $\eta = E - E_{\text{eq}}$.

7.6. Polarización por activación

- Controlada por la etapa más lenta de la reacción electroquímica en la superficie.
- **Ecuación de Tafel:**

$$\eta = \pm\beta \log\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

  donde β es la pendiente de Tafel (típicamente 0.05-0.15 V).
- En gráfico semilogarítmico (E vs. $\log i$), da una recta.

7.7. Polarización por concentración

- Controlada por la difusión de especies hacia o desde la superficie.
- Se alcanza una **corriente límite (i_L)**:

$$i_L = \frac{D \cdot n \cdot F \cdot C_B}{\delta}$$

  donde D = coeficiente de difusión, C_B = concentración en el seno, δ = espesor de capa de difusión.
- La sobretensión es:

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$

7.8. Polarización combinada

En procesos catódicos, ambos tipos de polarización pueden actuar:

$$\eta_{\text{total}} = \eta_a + \eta_c$$

7.9. Teoría del potencial mixto

- **Principio 1:** Toda reacción electroquímica puede dividirse en reacciones parciales de oxidación y reducción.
- **Principio 2:** La velocidad total de oxidación debe igualar a la velocidad total de reducción (conservación de la carga).
- **Potencial de corrosión (E_{corr}):** Potencial donde se cumple la igualdad.
- **Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}):** Corresponde a la velocidad de corrosión en ese punto.

7.10. Fenómeno de pasivación

- Al aumentar el potencial, la corriente anódica aumenta (zona activa), luego disminuye bruscamente (zona activa-pasiva) y se mantiene baja en un amplio rango de potenciales (zona pasiva).
- **Parámetros característicos:**
  - E_{pp}: potencial pasivo primario.
  - $i_{\text{crítica}}$: densidad de corriente crítica para la pasivación.
  - i_{pasiva}: corriente en la zona pasiva.
- La pasivación espontánea ocurre si la corriente catódica disponible es mayor que $i_{\text{crítica}}$ a potenciales nobles.

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **Diferencie los cuatro tipos de comportamiento temporal de la velocidad de corrosión.**
  Rta: Tipo I (autoestimulante): aumenta con el tiempo. Tipo II (constante): régimen estacionario. Tipo III (autorretardante): disminuye. Tipo IV (tiende a cero): pasivación.
- **¿Cómo se relaciona la densidad de corriente de corrosión con la pérdida de peso?**
  Rta: Mediante la ley de Faraday: $v = i \cdot a/(n \cdot F)$. En mm/año: $v_{\text{pen}} = 0{,}00327 \cdot i \cdot a/(n \cdot \rho)$.
- **¿Qué es la densidad de corriente de intercambio i_0?**
  Rta: Es la velocidad de las reacciones anódica y catódica en el equilibrio, expresada como densidad de corriente. No hay corriente neta, pero hay intercambio dinámico.
- **Explique la ecuación de Tafel y su significado.**
  Rta: $\eta = \pm\beta \log(i/i_0)$. Relaciona la sobretensión con la densidad de corriente. La pendiente β indica cuánto cambia el potencial para que la corriente varíe un orden de magnitud.
- **¿Qué es la corriente límite i_L y de qué factores depende?**
  Rta: Es la máxima velocidad de una reacción controlada por difusión. $i_L = D{\cdot}n{\cdot}F{\cdot}C_B/\delta$. Depende del coeficiente de difusión, concentración en el seno y espesor de la capa de difusión.
- **Enuncie los dos principios de la teoría del potencial mixto.**
  Rta: 1) Toda reacción electroquímica puede dividirse en reacciones parciales de oxidación y reducción. 2) La velocidad total de oxidación debe igualar a la velocidad total de reducción.
- **¿Qué información proporciona la intersección de las curvas de Tafel anódica y catódica?**
  Rta: Proporciona el potencial de corrosión E_{corr} y la densidad de corriente de corrosión i_{corr}, que es una medida directa de la velocidad de corrosión.
- **Describa el fenómeno de pasivación y sus etapas.**
  Rta: Al aumentar el potencial: zona activa (aumenta corriente), zona activa-pasiva (disminuye bruscamente), zona pasiva (corriente baja y constante), zona transpasiva (vuelve a aumentar por ruptura de la capa o evolución de O_2).
- **¿Cuándo ocurre la pasivación espontánea?**
  Rta: Cuando la corriente de la reacción catódica disponible en el medio es mayor que la corriente crítica para la pasivación $i_{\text{crítica}}$ a potenciales más nobles que E_{pp}.
- **Una muestra de acero se corroe con $i_{\text{corr}} = 10\ \mu\text{A/cm}^2$. Calcule la velocidad en mm/año. Datos: $a = 55{,}85$ g/mol, $n = 2$, $\rho = 7{,}8$ g/cm³.**
  Rta: $v = 0{,}00327 \times (10 \times 10^{-6}) \times 55{,}85/(2 \times 7{,}8) = 0{,}000117$ mm/año (aproximadamente 0.12 mm/año).

8. CURVAS DE POLARIZACIÓN, DIAGRAMA DE EVANS

8.1. Concepto de curvas de polarización

- Representación gráfica de la relación entre el potencial de un electrodo y la densidad de corriente que circula.
- Permiten estudiar la cinética de las reacciones electroquímicas y determinar parámetros de corrosión.

8.2. Tipos de curvas de polarización

- **Curvas galvanostáticas (intensiostáticas):** Se aplica corriente constante y se mide el potencial. Útiles cuando no hay zonas de pasividad.
- **Curvas potenciostáticas:** Se aplica potencial constante y se mide la corriente. Más comunes en estudios de corrosión, especialmente para materiales pasivables.
- **Curvas potenciodinámicas:** Se varía el potencial a velocidad constante y se registra la corriente.

8.3. Diagrama de Evans

- Representación esquemática en coordenadas E vs. $\log i$ (semilogarítmica).
- Muestra las curvas de polarización anódica y catódica de un sistema.
- **Elementos del diagrama:**
  - Rectas de Tafel: porciones lineales donde domina la polarización por activación.
  - Potencial de equilibrio anódico ($E_{a,\text{eq}}$) y catódico ($E_{c,\text{eq}}$).
  - Intersección: define E_{corr} e i_{corr}.

8.4. Construcción del diagrama de Evans

- Se grafican las curvas de polarización de las reacciones parciales.
- La rama anódica: $E = E_{a,\text{eq}} + \beta_a \log(i/i_{0,a})$ (para $i > i_{0,a}$).
- La rama catódica: $E = E_{c,\text{eq}} - \beta_c \log(i/i_{0,c})$ (para $i > i_{0,c}$).
- El punto de intersección de ambas curvas da E_{corr} e i_{corr}.

8.5. Casos típicos en diagrama de Evans

- **Control por activación:** Ambas reacciones bajo control activo. La intersección ocurre en la zona de Tafel de ambas.
- **Control por concentración:** Una de las reacciones (generalmente la catódica) alcanza la corriente límite i_L. La intersección ocurre en la zona de corriente límite.
- **Control mixto:** Combinación de ambos.

8.6. Determinación de i_{corr} a partir del diagrama

- **Método de extrapolación de Tafel:** Extrapolar las rectas de Tafel anódica y catódica hasta su intersección.
- **Método de resistencia a la polarización:** Cerca de E_{corr}, la curva E vs. i es aproximadamente lineal:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}, \quad B = \frac{\beta_a \beta_c}{2{,}303(\beta_a + \beta_c)}$$

donde $R_p = \left(\frac{dE}{di}\right)_{E_{\text{corr}}}$.

8.7. Diagrama de Evans para sistemas con pasividad

- La curva anódica tiene forma de "Sçon zonas activa, pasiva y transpasiva.
- Pueden presentarse múltiples intersecciones con la curva catódica.
- **Tres casos posibles:**
  - **Caso 1:** Una intersección en zona activa (alta i_{corr}). El material se corroe activamente.
  - **Caso 2:** Tres intersecciones (activa, inestable y pasiva). Dos estados estables posibles: activo o pasivo.
  - **Caso 3:** Una intersección en zona pasiva (baja i_{corr}). Pasivación espontánea.

8.8. Aplicaciones prácticas

- Determinación de velocidades de corrosión.
- Evaluación de inhibidores (desplazan curvas, aumentan pendientes, etc.).
- Estudio de fenómenos de pasivación.
- Selección de materiales para medios específicos.
- Monitoreo de corrosión en plantas industriales.

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **¿Qué es un diagrama de Evans y para qué sirve?**
  Rta: Es una representación gráfica en coordenadas E vs. $\log i$ de las curvas de polarización anódica y catódica. Sirve para determinar E_{corr} e i_{corr}, y para estudiar el comportamiento cinético de un sistema.
- **¿Cómo se determina i_{corr} a partir de un diagrama de Evans?**
  Rta: Por extrapolación de las rectas de Tafel anódica y catódica hasta su intersección. La corriente en ese punto es i_{corr}.
- **¿Qué diferencia hay entre curvas galvanostáticas y potenciostáticas?**
  Rta: Galvanostáticas: corriente constante, se mide potencial. Potenciostáticas: potencial constante, se mide corriente. Las potenciostáticas son más útiles para estudiar pasividad.
- **¿Qué información proporciona la pendiente de Tafel β?**
  Rta: Indica la sensibilidad de la velocidad de reacción al potencial. Un β pequeño significa que pequeños cambios de potencial producen grandes cambios en la corriente.
- **Explique el método de resistencia a la polarización para determinar i_{corr}.**
  Rta: Se mide la pendiente $R_p = (dE/di)$ cerca de E_{corr}. Luego $i_{\text{corr}} = B/R_p$, donde B se calcula a partir de las pendientes de Tafel.
- **En un diagrama de Evans, ¿qué significa que la intersección ocurra en la zona de corriente límite catódica?**
  Rta: Significa que la reacción catódica está controlada por difusión. La velocidad de corrosión está limitada por el transporte de oxidante hacia la superficie.
- **Dibuje mentalmente el diagrama de Evans para un material que se pasiva espontáneamente.**
  Rta: La curva anódica tiene forma de S. La curva catódica (reducción) corta a la anódica en la zona pasiva, donde la corriente es baja. Solo hay una intersección estable.
- **¿Qué representa el caso de tres intersecciones en un diagrama de Evans?**
  Rta: Representa un sistema que puede existir en dos estados estables: activo (alta i_{corr}) o pasivo (baja i_{corr}). El punto medio es inestable. Esto ocurre en materiales como el hierro en ciertos ácidos.
- **¿Cómo afecta un inhibidor anódico al diagrama de Evans?**
  Rta: Desplaza la curva anódica hacia menores corrientes (o mayores potenciales), reduciendo i_{corr}. Puede también aumentar la pendiente de Tafel anódica.
- **¿Por qué es útil el diagrama de Evans para estudiar inhibidores?**
  Rta: Permite visualizar si el inhibidor afecta la reacción anódica, la catódica, o ambas, y cuantificar la reducción de i_{corr}.

9. TEORÍA DE ELEMENTOS GALVÁNICOS EN CORTO CIRCUITO

9.1. Concepto de pila galvánica

- Cuando dos metales diferentes se conectan eléctricamente y se sumergen en un electrolito, se forma una pila galvánica.
- El metal más activo (menor potencial de reducción) actúa como ánodo y se corroe.
- El metal más noble (mayor potencial de reducción) actúa como cátodo y queda protegido (puede incluso depositar material).

9.2. Pila de Daniell (ejemplo clásico)

- **Configuración:** Zn en $ZnSO_4$ || Cu en $CuSO_4$, separados por membrana porosa.
- **Potenciales estándar:**
  - Zn^{2+}/Zn: $E^\circ = -0{,}763$ V
  - Cu^{2+}/Cu: $E^\circ = +0{,}342$ V
- **Potencial de celda:** $E_{\text{celda}} = 0{,}342 - (-0{,}763) = 1{,}105$ V
- En circuito abierto: no circula corriente neta (equilibrio en cada electrodo).
- En cortocircuito (conexión directa):
  - El Zn se oxida: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (pérdida de masa).
  - El Cu^{2+} se reduce: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (depósito sobre el cátodo).
  - Circula corriente hasta que se agota el Zn o los iones Cu^{2+}.

9.3. Potencial mixto en cortocircuito

- Cuando los electrodos se conectan, sus potenciales se igualan a un valor intermedio (E_{mix}).
- El ánodo se polariza anódicamente (su potencial aumenta por encima de su E_{eq}).
- El cátodo se polariza catódicamente (su potencial disminuye por debajo de su E_{eq}).
- En E_{mix}, la corriente anódica del metal activo iguala a la corriente catódica del metal noble.

9.4. Factores que afectan la corriente galvánica

- **Diferencia de potencial:** Mayor diferencia ⇒ mayor fuerza impulsora.

- **Relación de áreas:**
  - Ánodo pequeño / cátodo grande: situación más peligrosa (alta densidad de corriente en el ánodo ⇒ perforación rápida).
  - Ánodo grande / cátodo pequeño: ataque más distribuido y menos severo.
- **Conductividad del electrolito:** Mayor conductividad ⇒ mayor alcance del efecto galvánico.
- **Distancia:** El ataque es más intenso cerca de la unión y disminuye con la distancia.
- **Polarización:** La formación de películas o productos puede reducir la corriente con el tiempo.

9.5. Serie galvánica práctica

- Lista de metales y aleaciones ordenados por su potencial de corrosión en un medio específico (ej. agua de mar).
- **Extremo noble (catódico):** Platino, oro, grafito, titanio, aceros inoxidables (pasivos).
- **Zona intermedia:** Níquel, cobre, bronces, latones.
- **Extremo activo (anódico):** Acero al carbono, aluminio, zinc, magnesio.
- **Regla práctica:** Cuanto más separados están dos metales en la serie, mayor es el riesgo de corrosión galvánica.

9.6. Protección catódica con ánodos de sacrificio

- Aplicación práctica de un elemento galvánico en cortocircuito.
- Se conecta un metal más activo (ánodo de sacrificio) a la estructura a proteger.
- El ánodo se corroe, protegiendo la estructura (cátodo).
- Materiales típicos: Zn, Mg, Al (y sus aleaciones).
- Aplicaciones: cascos de barcos, tuberías enterradas, tanques, calentadores de agua.

9.7. Ejemplos históricos de corrosión galvánica

- **Estatua de la Libertad:** Estructura de acero (ánodo) con piel de cobre (cátodo). Se produjo corrosión galvánica acelerada por la humedad y sales marinas. Requirió reparación y aislamiento.
- **Tuberías de cobre con accesorios de acero:** El acero (ánodo) se corroe rápidamente cerca de la unión.
- **Remaches de aluminio en placas de acero:** Relación de áreas desfavorable (ánodo pequeño) ⇒ falla rápida de los remaches.

9.8. Prevención de la corrosión galvánica

- Seleccionar materiales cercanos en la serie galvánica.
- Evitar relaciones de área desfavorables (ánodo pequeño/cátodo grande).
- Aislar eléctricamente los metales disímiles (juntas no conductoras, recubrimientos).
- Usar ánodos de sacrificio si es inevitable la combinación.
- Aplicar recubrimientos (pinturas, metálicos) pero con cuidado: si se recubre solo el ánodo y hay defectos, se empeora la relación de áreas.
- Diseñar para facilitar el reemplazo del ánodo.
- Usar protección catódica con corriente impresa.

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **¿Qué ocurre cuando se conectan en cortocircuito dos metales diferentes sumergidos en un electrolito?**
  Rta: Se forma una pila galvánica. El metal más activo se oxida (ánodo, se corroe) y el más noble se reduce (cátodo, queda protegido). Circula corriente hasta que se consume el ánodo o se polariza el sistema.
- **Explique el funcionamiento de la pila de Daniell en circuito abierto y en cortocircuito.**
  Rta: En circuito abierto, cada electrodo está en equilibrio con su solución (no hay corriente neta). En cortocircuito, el Zn se oxida (pérdida de masa) y el Cu^{2+} se reduce depositándose Cu sobre el cátodo. Circula corriente hasta agotar el Zn o los iones Cu^{2+}.
- **¿Qué es el potencial mixto en un par galvánico?**
  Rta: Es el potencial que adquieren ambos electrodos cuando se conectan eléctricamente. Es un valor intermedio entre los potenciales de equilibrio de ambos metales, donde la corriente anódica del metal activo iguala a la corriente catódica del metal noble.
- **¿Por qué es peligrosa una relación de áreas ánodo pequeño / cátodo grande?**
  Rta: Porque toda la corriente galvánica se concentra en una pequeña superficie anódica, generando una alta densidad de corriente que produce una perforación rápida del ánodo.
- **Enumere los factores que afectan la severidad de la corrosión galvánica.**
  Rta: Diferencia de potencial, relación de áreas, conductividad del electrolito, distancia entre metales, polarización por formación de productos.
- **¿Cómo funciona un ánodo de sacrificio?**
  Rta: Es un metal más activo (Zn, Mg, Al) conectado eléctricamente a la estructura a proteger. El ánodo se corroe preferentemente (actúa como ánodo de la pila), protegiendo catódicamente la estructura.
- **Mencione tres medidas para prevenir la corrosión galvánica.**
  Rta: (1) Usar materiales similares o cercanos en la serie galvánica. (2) Aislar eléctricamente los metales disímiles. (3) Evitar relaciones de área desfavorables (ánodo pequeño/cátodo grande).
- **¿Qué causó la corrosión en la Estatua de la Libertad?**
  Rta: La estructura de acero (ánodo) en contacto con la piel de cobre (cátodo) en presencia de humedad y sales marinas formó una pila galvánica, acelerando la corrosión del acero.
- **¿Por qué no se debe recubrir solo el ánodo en un par galvánico?**
  Rta: Porque si el recubrimiento del ánodo tiene defectos (poros, rayones), se expone una pequeña área anódica frente a un gran cátodo descubierto, generando una relación de áreas extremadamente peligrosa que acelera la perforación.
- **Calcule la diferencia de potencial entre Zn ($E^\circ = -0{,}763$ V) y Cu ($E^\circ = +0{,}342$ V). ¿Es espontánea la corrosión del Zn acoplado al Cu?**
  Rta: $E_{\text{celda}} = 0{,}342 - (-0{,}763) = 1{,}105\ \text{V} > 0$. Sí, es espontánea. El Zn se corroerá.

10. CORROSIÓN SECA O QUÍMICA

10.1. Conceptos fundamentales

- Ocurre en ausencia de un medio condensado (electrolito), generalmente por reacción con gases a altas temperaturas.
- También llamada **oxidación** o **corrosión a alta temperatura**.
- El producto de corrosión (óxido, sulfuro, etc.) forma una capa sólida sobre la superficie metálica.
- La reacción global (ej. $2\text{Me} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MeO}$) es de naturaleza electroquímica, con transporte de iones y electrones a través de la capa.

10.2. Diferencias con corrosión húmeda

- En corrosión seca, las reacciones anódica y catódica ocurren en el mismo lugar (formación de película).
- En corrosión húmeda, pueden estar separadas espacialmente.
- La corrosión seca predomina a altas temperaturas; la húmeda a temperatura ambiente.

10.3. Mecanismo de formación de la capa de óxido

- **Etapa inicial:** Adsorción de oxígeno en la superficie.
- **Nucleación:** Formación de pequeños núcleos de óxido.
- **Crecimiento:** Los núcleos crecen hasta formar una capa continua.
- **Transporte a través de la capa:** Una vez formada la capa continua, el crecimiento posterior requiere que los reactivos (metal u oxígeno) se difundan a través de ella.

10.4. Defectos en estructuras de óxidos

- Los óxidos son generalmente **no estequiométricos** (tienen defectos).
- **Semiconductores tipo n:** Exceso de metal o defecto de oxígeno (ej. ZnO, Al_2O_3, TiO_2). La conducción es por electrones.
- **Semiconductores tipo p:** Defecto de metal o exceso de oxígeno (ej. NiO, FeO, Cu_2O). La conducción es por "huecos.$^{\text{el}}$ectrónicos.
- El tipo de defecto afecta la velocidad de difusión y, por tanto, la velocidad de oxidación.

10.5. Reacciones con otros gases

- Además de O_2, pueden reaccionar:
  - H_2O (vapor): $\text{xMe} + \text{yH}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}_\text{x}\text{O}_\text{y} + \text{yH}_2$
  - CO_2: $\text{xMe} + \text{yCO}_2 \rightarrow \text{Me}_\text{x}\text{O}_\text{y} + \text{yCO}$
  - SO_2, H_2S: formación de sulfuros.
  - Cl_2, HCl: formación de cloruros (volátiles a alta temperatura).

10.6. Factores que determinan la protectividad de la capa

- **Adherencia:** La capa debe adherirse bien al sustrato.
- **Compacidad:** Debe ser continua y sin poros.

- **Estabilidad térmica:** Alto punto de fusión, baja presión de vapor.
- **Coeficiente de expansión:** Similar al del metal para evitar agrietamiento por ciclos térmicos.
- **Baja difusividad iónica:** Para que el crecimiento sea lento (control por difusión).

10.7. Fallas por corrosión seca

- **Oxidación catastrófica:** Formación de óxidos volátiles (ej. MoO_3, V_2O_5) o fusión de óxidos que destruyen la capa protectora.
- **Oxidación interna:** El oxígeno se difunde hacia el interior y oxida selectivamente elementos de aleación (ej. Al, Cr, Si) formando precipitados internos.
- **Grafitización (aceros al carbono):** Descomposición de la cementita (Fe_3C) en ferrita y grafito a $T > 430°C$, debilitando el material.
- **Ataque selectivo:** Oxidación preferencial de un elemento (ej. Cr en aceros inoxidables, dejando una capa empobrecida).

10.8. Materiales para altas temperaturas

- Deben tener buena resistencia mecánica (fluencia, rotura) y buena resistencia a la oxidación.
- **Superaleaciones:** Base Ni, Co o Fe, con Cr, Al, Ti para formar capas protectoras (Cr_2O_3, Al_2O_3).
- **Aceros inoxidables:** Hasta unos 800°C (forman Cr_2O_3).
- **Metales refractarios:** Mo, W, Nb, Ta (requieren recubrimientos protectores porque sus óxidos son volátiles o no protectores).
- **Recubrimientos:** Aluminuros, cromizados, MCrAlY, barreras térmicas (TBC).

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **¿Cuál es la diferencia fundamental entre corrosión seca y húmeda?**
  Rta: En corrosión seca las reacciones anódica y catódica ocurren en el mismo lugar (formación de una capa sólida). En corrosión húmeda pueden estar separadas espacialmente.
- **¿Qué factores determinan si una capa de óxido es protectora?**
  Rta: Adherencia, compacidad, estabilidad térmica, coeficiente de expansión similar al metal y baja difusividad iónica.
- **Explique los tipos de semiconductores en óxidos y su relación con la velocidad de oxidación.**
  Rta: Tipo n: exceso de metal (conducción por electrones). Tipo p: defecto de metal (conducción por huecos). El tipo de defecto afecta la difusividad iónica y, por tanto, la velocidad de crecimiento del óxido.
- **¿Qué es la oxidación catastrófica? Dé ejemplos.**
  Rta: Oxidación extremadamente rápida por formación de óxidos volátiles (ej. MoO_3) o fusión de óxidos (ej. V_2O_5) que destruyen la capa protectora.
- **¿Qué es la oxidación interna y en qué condiciones ocurre?**
  Rta: Es la formación de precipitados de óxido dentro de la matriz metálica. Ocurre cuando el oxígeno se difunde hacia el interior y oxida selectivamente elementos más reactivos (Al, Cr, Si) antes de que puedan formar una capa externa continua.
- **¿Qué es la grafitización en aceros al carbono?**
  Rta: Descomposición de la cementita (Fe_3C) en ferrita y grafito a temperaturas superiores a 430°C durante largos períodos. El grafito actúa como concentrador de tensiones y debilita el material.
- **¿Por qué los aceros inoxidables pueden perder su resistencia a la corrosión a alta temperatura?**
  Rta: Por ataque selectivo del cromo (oxidación preferencial), empobreciendo la capa superficial en este elemento y formando óxidos menos protectores como el de hierro.
- **Mencione tres requisitos para un material de alta temperatura.**
  Rta: (1) Buena resistencia mecánica a alta temperatura (fluencia, rotura). (2) Buena resistencia a la oxidación (formación de capa protectora estable). (3) Estabilidad microestructural (evitar transformaciones de fase perjudiciales).
- **¿Qué tipo de óxidos protectores se forman en las superaleaciones?**
  Rta: Principalmente Cr_2O_3 (hasta 900°C) y Al_2O_3 (a mayores temperaturas, más estable y de crecimiento más lento).
- **¿Por qué el molibdeno no es resistente a la oxidación a alta temperatura a pesar de su alto punto de fusión?**
  Rta: Porque forma MoO_3, que es volátil a temperaturas >700°C. La capa de óxido no es protectora y se evapora continuamente, exponiendo metal fresco.

11. ASPECTOS TERMODINÁMICOS, DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

11.1. Concepto de energía libre en oxidación

- La tendencia de un metal a oxidarse se mide por el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG°) de la reacción:

$$\mathrm{xMe} + \frac{\mathrm{y}}{2}\mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{Me_xO_y}$$

- ΔG° más negativo $\Rightarrow$ mayor afinidad por el oxígeno, óxido más estable.
- ΔG° depende de la temperatura: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

11.2. Diagramas de Ellingham

- Representación gráfica de ΔG° de formación de óxidos en función de la temperatura.
- Ordenadas: ΔG° (kJ/mol O_2). Abscisas: temperatura (K o °C).
- Cada línea recta corresponde a la reacción de oxidación de un metal.
- Pendiente positiva (la mayoría) porque ΔS° es negativo (el gas O_2 se consume).
- Cambios de pendiente indican cambios de fase (fusión, ebullición, transformaciones alotrópicas).

11.3. Interpretación del diagrama

- **Estabilidad relativa:** Los metales cuyas líneas están más abajo en el diagrama forman óxidos más estables (ej. Ca, Mg, Al). Pueden reducir los óxidos de los metales que están arriba.
- **Presión parcial de oxígeno de equilibrio:** En cualquier punto de la línea, el metal y su óxido están en equilibrio con una p_{O_2} dada por:

$$\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2}$$

- Para una temperatura dada, si la p_{O_2} del ambiente es mayor que la de equilibrio, el metal se oxidará. Si es menor, el óxido se disociará.

11.4. Línea de equilibrio C/CO y H_2/H_2O

- El diagrama incluye líneas para reacciones de gases:
  - $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ (pendiente negativa, importante en metalurgia extractiva).
  - $C + O_2 \rightarrow CO_2$.
  - $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$.
- Estas líneas permiten determinar las condiciones de p_{O_2} y temperatura para las cuales un metal puede ser reducido por C o H_2.

11.5. Aplicaciones en corrosión y metalurgia

- **Selección de metales para alta temperatura:** Los metales con óxidos más estables (Al, Cr, Si) son buenos formadores de capas protectoras.
- **Reducción de minerales:** Un metal puede reducir el óxido de otro si su línea está por debajo en el diagrama.
- **Atmósferas controladas:** Para evitar oxidación durante tratamientos térmicos, se debe mantener p_{O_2} por debajo de la de equilibrio del metal.
- **Oxidación selectiva:** En aleaciones, el elemento con óxido más estable se oxidará preferentemente (si su concentración es suficiente).

11.6. Limitaciones del diagrama de Ellingham

- Solo considera óxidos puros, no soluciones sólidas ni óxidos mixtos.
- No da información sobre cinética (velocidad de oxidación).
- No considera la protectividad de la capa de óxido (un óxido muy estable puede ser no protector si es poroso o se descascara).
- Válido solo para condiciones estándar ($p_{O_2} = 1$ atm). Para otras presiones, la línea se desplaza.

11.7. Comparación con diagramas de Pourbaix

- **Ellingham:** ΔG° vs. T, para reacciones metal/óxido en fase gaseosa. Útil para corrosión seca y metalurgia extractiva.
- **Pourbaix:** E vs. pH, para sistemas metal/agua a temperatura ambiente. Útil para corrosión húmeda.

11.8. Ejemplo práctico

- ¿Puede el Al reducir el Cr_2O_3 a alta temperatura?
- En el diagrama, la línea del Al está por debajo de la del Cr. Por tanto, $2Al + Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$ es termodinámicamente posible. Esto se usa en metalurgia (aluminotermia).

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **¿Qué representan los diagramas de Ellingham y para qué sirven?**
  Rta: Representan la variación de ΔG° de formación de óxidos con la temperatura. Sirven para comparar la estabilidad relativa de óxidos, determinar condiciones de oxidación/reducción, y seleccionar metales para altas temperaturas.
- **¿Por qué las líneas en el diagrama de Ellingham tienen pendiente positiva?**
  Rta: Porque ΔS° de la oxidación es negativo (se consume gas O_2), y $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Al aumentar T, el término $-T\Delta S^\circ$ se vuelve más positivo (menos negativo), aumentando ΔG°.
- **¿Cómo se determina la presión de oxígeno de equilibrio a partir del diagrama?**
  Rta: En un punto de la línea, $\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2}$. Despejando, $p_{O_2} = \exp(\Delta G^\circ/RT)$. Se puede leer gráficamente usando la escala de p_{O_2} que suele acompañar al diagrama.
- **¿Qué indica que un metal esté más abajo en el diagrama de Ellingham?**
  Rta: Indica que su óxido es más estable termodinámicamente. Ese metal puede reducir los óxidos de los metales que están arriba.
- **Explique la utilidad de la línea C/CO en el diagrama.**
  Rta: La línea $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ tiene pendiente negativa. Los metales cuyas líneas están por encima de esta pueden ser reducidos por carbono a temperaturas suficientemente altas. Es fundamental en metalurgia extractiva (ej. producción de hierro).
- **¿Por qué el Al y el Cr son buenos elementos para resistencia a oxidación a alta temperatura?**
  Rta: Porque forman óxidos muy estables (Al_2O_3, Cr_2O_3) que aparecen en la parte baja del diagrama de Ellingham. Además, estos óxidos son compactos, adherentes y de crecimiento lento (cinética favorable).
- **Limitaciones del diagrama de Ellingham en corrosión.**
  Rta: No considera cinética, no predice si la capa de óxido será protectora, no considera óxidos mixtos o soluciones sólidas, y es válido solo para condiciones estándar.
- **Diferencia entre diagrama de Ellingham y de Pourbaix.**
  Rta: Ellingham: ΔG° vs. T para oxidación en fase gaseosa (corrosión seca, metalurgia). Pourbaix: E vs. pH para sistemas metal-agua (corrosión húmeda).
- **Según Ellingham, ¿puede el cromo reducir el Al_2O_3?**
  Rta: No, porque la línea del Al está por debajo de la del Cr. El óxido de Al es más estable. El Cr no puede reducir al Al_2O_3; de hecho, el Al puede reducir al Cr_2O_3.
- **¿Cómo afecta un cambio en la presión de oxígeno a la línea de Ellingham?**
  Rta: La línea del diagrama es para $p_{O_2} = 1$ atm. Para otra presión, la línea se desplaza verticalmente en $\Delta G = RT \ln(p_{O_2}/1)$. Mayores presiones desplazan la línea hacia abajo (más favorable la oxidación).

12. ASPECTOS CINÉTICOS, RELACIÓN DE PILLING Y BEDWORTH

12.1. Relación de Pilling-Bedworth (PB)

- Relación entre el volumen de óxido formado y el volumen de metal consumido:

$$\text{PB} = \frac{V_{\text{óxido}}}{V_{\text{metal}}} = \frac{M \cdot \rho_{\text{metal}}}{n \cdot A \cdot \rho_{\text{óxido}}}$$

donde:
- M = peso molecular del óxido
- A = peso atómico del metal
- n = número de átomos de metal por molécula de óxido
- ρ = densidades respectivas

12.2. Interpretación de la relación PB

- **PB < 1:** El óxido ocupa menos volumen que el metal consumido. La capa es porosa, con tensiones de tracción, y no protege (ej. Mg, Ca).
- **PB ≈ 1:** El óxido ocupa volumen similar. La capa es compacta, adherente y protectora (ej. Al, Cr, Ni).
- **PB > 1:** El óxido ocupa más volumen. Se generan tensiones de compresión. Si PB es ligeramente >1, puede ser protector. Si PB es muy >1 (∼2-3), las tensiones causan agrietamiento y descascaramiento ("spalling"), perdiendo protección (ej. W, Mo, V).

12.3. Ejemplos de relaciones PB

Metal	Óxido	PB
Mg	MgO	0.81
Al	Al_2O_3	1.28
Cr	Cr_2O_3	2.02
Fe	FeO	1.78
Ni	NiO	1.70
Cu	Cu_2O	1.67
Mo	MoO_3	3.27
W	WO_3	3.35

12.4. Leyes cinéticas de oxidación

- **Ley lineal:** $\Delta m = k_L \cdot t$
  - Ocurre cuando la capa no es protectora (porosa, agrietada, volátil).
  - La velocidad de oxidación es constante.
  - Ej: Na, K (PB<1), Mo, W (PB>1 con óxidos volátiles).
- **Ley parabólica:** $\Delta m^2 = k_P \cdot t + C$
  - Ocurre cuando la capa es protectora y el crecimiento está controlado por difusión iónica a través de ella.
  - La velocidad disminuye al aumentar el espesor.
  - Es la ley más deseable para resistencia a oxidación.
  - Ej: Ni, Fe, Cu, Cr (PB ≈ 1-2).
- **Ley logarítmica:** $\Delta m = k_e \log(t) + C$
  - Ocurre en capas muy delgadas (<1000 Å) a bajas temperaturas.
  - El crecimiento se detiene prácticamente después de un tiempo.
  - Ej: Al a temperatura ambiente (por eso resiste la corrosión atmosférica).
- **Leyes cúbica, tetragonal, etc.:** Casos intermedios o combinaciones.

12.5. Teoría de Wagner (oxidación controlada por difusión)

- La oxidación parabólica se explica por difusión de iones y electrones a través de la capa de óxido.
- El óxido debe ser un semiconductor con defectos iónicos y electrónicos.
- La constante parabólica k_P depende de:
  - Difusividad de los defectos (vacantes, intersticiales).
  - Conductividad electrónica.
  - Gradiente de potencial químico a través de la capa.
- La teoría permite calcular k_P a partir de propiedades del óxido (concuerda bien con experimentos en Cu, Ni, Fe).

12.6. Influencia de la microestructura y aleaciones

- **Adiciones que mejoran la protección:**
  - Cr, Al, Si: forman óxidos muy estables y de crecimiento lento (Cr_2O_3, Al_2O_3, SiO_2).
  - Elementos que modifican la estructura de defectos del óxido (ej. Li en NiO reduce la velocidad).
- **Adiciones que empeoran:**
  - Elementos que forman óxidos volátiles (Mo, V).
  - Elementos que aumentan la concentración de defectos (ej. Cr en NiO acelera la oxidación del Ni puro).

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **¿Qué es la relación de Pilling-Bedworth y para qué sirve?**
  Rta: Es la relación entre el volumen del óxido formado y el volumen de metal consumido. Sirve como criterio empírico para estimar si una capa de óxido será protectora.
- **Interprete los valores de PB: PB<1, PB≈1, PB>1.**
  Rta: PB<1: óxido poroso, no protector. PB≈1: óxido compacto y adherente, protector. PB>1: grandes tensiones de compresión, el óxido tiende a agrietarse y descascararse, perdiendo protección.
- **¿Qué ley cinética sigue un metal que forma una capa protectora? ¿Por qué?**
  Rta: Sigue una ley parabólica ($\Delta m^2 = k_P t$). Porque el crecimiento está controlado por difusión a través de la capa; a mayor espesor, mayor distancia a difundir, menor velocidad.
- **¿Qué ley cinética sigue un metal con PB<1? ¿Por qué?**
  Rta: Sigue una ley lineal ($\Delta m = k_L t$). Porque la capa es porosa y no representa una barrera para el avance de la reacción; la velocidad es constante.
- **Explique la oxidación logarítmica. ¿Qué metal típico la presenta?**

Rta: $\Delta m = k_e \log t$. Ocurre en capas muy delgadas a bajas temperaturas. El crecimiento se detiene prácticamente. Ejemplo: Al a temperatura ambiente, por eso resiste la corrosión atmosférica.

- **¿Qué predice la teoría de Wagner sobre la oxidación?**
  Rta: Predice que la oxidación parabólica está controlada por difusión iónica y electrónica a través de la capa de óxido. La constante k_P puede calcularse a partir de propiedades del óxido (difusividades, conductividades).
- **¿Por qué la adición de Cr al Ni mejora la resistencia a oxidación, pero pequeñas adiciones de Cr al NiO aumentan la velocidad?**
  Rta: En aleaciones, el Cr forma una capa externa de Cr_2O_3 (más protectora que NiO). Pero si el Cr está disuelto en NiO (como impureza), aumenta la concentración de defectos (vacantes de cationes) y acelera la difusión, aumentando la velocidad de oxidación.
- **Calcule la relación PB para el Ni. Datos: NiO: M=74.7 g/mol, $\rho_{\text{óxido}} = 6{,}67$ g/cm³; Ni: A=58.7 g/mol, $\rho_{\text{metal}} = 8{,}90$ g/cm³, n=1.**
  Rta: PB = (74.7 × 8.90) / (1 × 58.7 × 6.67) = 664.83 / 391.53 = 1.70. Corresponde a un óxido compacto y protector.
- **¿Por qué el molibdeno tiene mala resistencia a oxidación a alta temperatura a pesar de su alto punto de fusión?**
  Rta: Porque forma MoO_3 con PB = 3.27 (muy >1) y además es volátil por encima de 700°C. La capa se agrieta y evapora, dejando el metal expuesto (oxidación catastrófica).
- **¿Qué elementos de aleación mejoran la resistencia a oxidación y por qué?**
  Rta: Cr, Al, Si. Forman óxidos muy estables (Cr_2O_3, Al_2O_3, SiO_2), compactos, adherentes y de crecimiento lento (parabólico), que protegen el metal base.

13. CONDUCTORES Y SEMICONDUCTORES, TEORÍA DE WAGNER

13.1. Clasificación de sólidos según conductividad

- **Conductores:** Alta conductividad eléctrica ($> 10^3$ S/cm). Metales (electrones libres).
- **Semiconductores:** Conductividad intermedia (10^{-9} a 10^3 S/cm). La conductividad aumenta con la temperatura.
- **Aislantes:** Muy baja conductividad ($< 10^{-9}$ S/cm).

13.2. Óxidos como semiconductores

- La mayoría de los óxidos metálicos son semiconductores o aislantes.
- Su conductividad depende de la presencia de **defectos puntuales** (no estequiometría).
- Estos defectos permiten el transporte iónico y electrónico a través de la capa de óxido, determinando la velocidad de oxidación.

13.3. Semiconductores tipo n

- **Característica:** Exceso de metal o defecto de oxígeno (vacantes de oxígeno).
- **Portadores mayoritarios:** Electrones.
- **Ejemplos:** ZnO, TiO_2, Ta_2O_5, Al_2O_3, ZrO_2.
- **Mecanismo de conducción:**
  - Electrónica: por electrones en exceso.
  - Iónica: por movimiento de iones oxígeno a través de vacantes.
- **Efecto de impurezas:** Adiciones de cationes de mayor valencia (ej. Ta^{5+} en ZrO_2) aumentan la concentración de electrones y disminuyen vacantes de oxígeno.

13.4. Semiconductores tipo p

- **Característica:** Defecto de metal (vacantes catiónicas) o exceso de oxígeno.
- **Portadores mayoritarios:** Huecos electrónicos (ausencia de electrones).
- **Ejemplos:** NiO, FeO, Cu_2O, CoO, MnO.
- **Mecanismo de conducción:**
  - Electrónica: por movimiento de huecos.
  - Iónica: por difusión de cationes a través de vacantes.
- **Efecto de impurezas:** Adiciones de cationes de menor valencia (ej. Li^+ en NiO) aumentan la concentración de huecos. Adiciones de mayor valencia (ej. Cr^{3+} en NiO) aumentan las vacantes catiónicas.

13.5. Relación con la velocidad de oxidación

- En la oxidación controlada por difusión (ley parabólica), el crecimiento de la capa requiere transporte de iones y electrones.
- **En óxidos tipo n:** El crecimiento ocurre en la interfase óxido/oxígeno (los cationes difunden hacia afuera o el oxígeno hacia adentro).
- **En óxidos tipo p:** El crecimiento ocurre en la interfase metal/óxido (los cationes difunden hacia afuera a través de vacantes).
- La velocidad de oxidación depende de la concentración de defectos y de su movilidad.

13.6. Teoría de Wagner (1933)

- Modelo cuantitativo para la oxidación parabólica controlada por difusión.
- **Postulados:**
  - La capa de óxido es compacta, adherente y libre de poros.
  - El transporte a través de la capa ocurre por difusión de iones y electrones bajo gradientes de potencial químico y eléctrico.
  - Se establece un estado estacionario con gradientes lineales de concentración de defectos.
  - Hay equilibrio local en las interfases.
- **Constante parabólica de Wagner:**

$$k_P = \frac{1}{2} \int_{\mu_{\text{Me}}}^{\mu'_{\text{Me}}} \left(\frac{z_{\text{Me}}}{z_x} D_{\text{Me}} + D_x \right) d \ln a_{\text{O}}$$

(forma simplificada) donde D son difusividades, z valencias, a_{O} actividad de oxígeno.

13.7. Importancia de la teoría de Wagner

- Permite calcular k_P a partir de propiedades medibles del óxido (difusividades, conductividades).
- Explica por qué la oxidación sigue ley parabólica en muchos metales (Cu, Ni, Fe).
- Predice el efecto de aleaciones e impurezas sobre la velocidad de oxidación (modificando la concentración de defectos).
- Base para el diseño de aleaciones resistentes a alta temperatura.

13.8. Ejemplo: efecto del Li en la oxidación del Ni

- NiO es semiconductor tipo p (vacantes de Ni^{2+}, huecos).
- Al añadir Li_2O (Li^+ sustituye Ni^{2+}), se requiere compensación de carga:
  - Por cada Li^+, se crea un hueco electrónico (Ni^{3+}).
  - Aumenta la conductividad electrónica (tipo p más marcado).
  - Disminuye la concentración de vacantes de Ni (por equilibrio de defectos).
- **Resultado:** Disminuye la difusión de cationes, disminuye k_P (el Li mejora la resistencia a oxidación del Ni).

13.9. Ejemplo: efecto del Cr en la oxidación del Ni

- Al añadir Cr_2O_3 (Cr^{3+} sustituye Ni^{2+}), se requiere compensación:
  - Por cada dos Cr^{3+}, se crea una vacante de Ni^{2+}.
  - Aumenta la concentración de vacantes catiónicas.
- **Resultado:** Aumenta la difusión de cationes, aumenta k_P (el Cr como impureza en NiO empeora la oxidación, aunque como aleación forma capa externa de Cr_2O_3 protectora).

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **Diferencie entre semiconductores tipo n y tipo p en óxidos.**
  Rta: Tipo n: exceso de metal o defecto de oxígeno, portadores mayoritarios electrones (ej. ZnO, Al_2O_3). Tipo p: defecto de metal, portadores mayoritarios huecos (ej. NiO, Cu_2O).
- **¿Cómo afecta la adición de Li_2O a la oxidación del Ni según la teoría de Wagner?**
  Rta: Li^+ (menor valencia) en NiO aumenta huecos electrónicos pero disminuye vacantes de Ni. Esto reduce la difusión de cationes y disminuye la constante parabólica k_P (mejora la resistencia a oxidación).
- **¿Por qué pequeñas adiciones de Cr al Ni aumentan la velocidad de oxidación, pero altas adiciones la disminuyen?**
  Rta: A bajas concentraciones, Cr^{3+} disuelto en NiO crea vacantes de Ni y acelera la difusión (aumenta k_P). A altas concentraciones, se forma una capa externa continua de Cr_2O_3, que es más protectora que el NiO.
- **¿Cuál es la importancia de la teoría de Wagner en corrosión?**
  Rta: Proporciona un modelo cuantitativo para la oxidación parabólica, relacionando la constante de velocidad con propiedades del óxido (difusividades, conductividades). Permite predecir efectos de aleaciones y diseñar materiales resistentes a alta temperatura.

- **¿Qué postulados básicos tiene la teoría de Wagner?**
  Rta: Capa compacta y adherente, transporte por difusión iónica y electrónica bajo gradientes, estado estacionario, equilibrio local en interfases.
- **¿Cómo se relaciona el tipo de semiconductor con el lugar donde crece el óxido?**
  Rta: En tipo n (exceso de metal, conducción por aniones), el crecimiento suele ocurrir en la interfase óxido/oxígeno. En tipo p (defecto de metal, conducción por cationes), el crecimiento ocurre en la interfase metal/óxido.
- **Explique el efecto de impurezas de mayor valencia en un semiconductor tipo n.**
  Rta: Aumentan la concentración de electrones y disminuyen la concentración de vacantes de oxígeno (defectos iónicos), afectando la difusividad iónica y la velocidad de oxidación.
- **Mencione ejemplos de óxidos tipo n y tipo p de interés en corrosión.**
  Rta: Tipo n: Al_2O_3, Cr_2O_3 (en ciertas condiciones), TiO_2, ZrO_2. Tipo p: NiO, FeO, Cu_2O, CoO.
- **¿Por qué es importante el estudio de defectos en óxidos para entender la corrosión a alta temperatura?**
  Rta: Porque la velocidad de oxidación está controlada por la difusión de especies a través de la capa de óxido, y la difusión depende de la concentración y movilidad de defectos puntuales (vacantes, intersticiales).
- **¿Qué predice la teoría de Wagner para la oxidación del cobre?**
  Rta: El cobre forma Cu_2O (tipo p) a temperaturas moderadas. La oxidación sigue ley parabólica con crecimiento por difusión de cationes Cu^+ a través de vacantes. Los valores calculados con la teoría concuerdan bien con experimentos.

14. PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN

14.1. Clasificación general de métodos de protección

- **Selección de materiales:** Elegir el material más adecuado para el medio.
- **Modificación del medio:** Cambiar condiciones (temperatura, velocidad, concentración) o añadir inhibidores.
- **Diseño:** Evitar geometrías problemáticas, facilitar drenaje, evitar pares galvánicos.
- **Protección electroquímica:** Catódica o anódica.
- **Recubrimientos:** Metálicos, inorgánicos, orgánicos.

14.2. Selección de materiales

- **Criterios:** Resistencia a corrosión en el medio específico, propiedades mecánicas, costo, disponibilidad.
- **Combinaciones naturalmente resistentes:**
  - Aceros inoxidables - Ácido nítrico
  - Níquel y aleaciones - Medios cáusticos
  - Monel - Ácido fluorhídrico
  - Plomo - Ácido sulfúrico diluido
  - Titanio - Soluciones oxidantes calientes
  - Tantalio - Resistencia máxima (similar al vidrio)
- **Purificación de metales:** Aumenta resistencia a corrosión localizada (ej. eliminar Fe en Al para evitar picado).
- **Materiales no metálicos:** Plásticos, cerámicos, cauchos, grafito, madera (con limitaciones de temperatura y resistencia mecánica).

14.3. Modificación del medio

- **Reducción de temperatura:** Generalmente reduce velocidad de corrosión. Excepciones: agua hirviendo es menos corrosiva que agua caliente (menor O_2 disuelto).
- **Disminución de velocidad:** Reduce corrosión-erosión. Excepciones: materiales pasivables pueden requerir cierta velocidad para mantener pasividad.
- **Eliminación de oxígeno:** Desaireación (vacío, gas inerte, sulfito de sodio, hidrazina). Muy efectiva en medios neutros. No recomendable para materiales pasivables.

14.4. Inhibidores

- Sustancias que en pequeñas concentraciones disminuyen la velocidad de corrosión.
- **Inhibidores anódicos:** Forman capa pasiva (cromatos, nitratos, molibdatos). **Peligro:** dosis insuficiente puede causar picaduras.
- **Inhibidores catódicos:** Precipitan en zonas catódicas (sales de Zn, Mg, Ca) o dificultan reacción de H_2 (As, Sb).
- **Inhibidores mixtos (adsorción):** Compuestos orgánicos (aminas, mercaptanos) que se adsorben en la superficie.
- **Inhibidores de fase vapor (VCI):** Para protección durante almacenamiento/transporte (ej. papel VCI).
- **Sinergismo:** Combinación de inhibidores puede ser más efectiva que la suma individual.
- **Limitaciones:** Toxicidad, contaminación del producto, específicos para cada sistema, requieren control de concentración.

14.5. Diseño para prevenir corrosión

- **Reglas generales:**
  - Evitar rendijas y zonas de estancamiento.
  - Facilitar drenaje completo (fondos inclinados).
  - Evitar contacto de metales disímiles o aislar.
  - Evitar curvaturas cerradas en tuberías (erosión).
  - Prever sobreespesor por corrosión.
  - Diseñar para fácil inspección y reemplazo.
  - Evitar tensiones mecánicas excesivas y concentradores de tensión (SCC).
- **Regla fundamental:** Evitar heterogeneidades en el sistema.

14.6. Protección catódica

- **Principio:** Convertir la estructura en el cátodo de una celda electroquímica.
- **Ánodos de sacrificio:** Se conecta un metal más activo (Zn, Mg, Al) que se corroe protegiendo la estructura. Aplicaciones: barcos, tuberías, tanques.
- **Corriente impresa:** Fuente externa suministra corriente a través de un ánodo inerte (grafito, Ti platinado, Fe-Si). Para grandes estructuras.
- **Criterio de protección:** Potencial de la estructura por debajo de -0.85 V vs. $Cu/CuSO_4$ (acero en suelos/agua).
- **Corrientes parásitas:** Pueden causar corrosión en estructuras vecinas no protegidas. Requiere coordinación.

14.7. Protección anódica

- **Principio:** Mantener el potencial del metal en la región pasiva mediante un potenciostato.
- **Aplicabilidad:** Solo metales activo-pasivos (aceros inoxidables, Ti, Cr).
- **Ventajas:** Bajo requerimiento de corriente, aplicable en medios muy agresivos, la corriente es medida de velocidad de corrosión.
- **Desventajas:** Mayor costo de instalación, requiere instrumentación compleja.
- **Aplicaciones:** Tanques de ácido sulfúrico, intercambiadores de calor, plantas de ácido.

14.8. Comparación protección anódica vs. catódica

Característica	Anódica	Catódica
Aplicabilidad	Solo activo-pasivos	Todos los metales
Medios	Débiles a muy agresivos	Débiles a modera
Costo instalación	Alto	Bajo a moderado
Costo operación	Muy bajo	Medio a alto
Poder de proyección	Muy alto	Bajo
Corriente indica velocidad	Sí	No

14.9. Recubrimientos protectores

- **Función principal:** Aislar el metal del medio ambiente.
- **Preparación de superficie:** Paso más crítico. Incluye limpieza (grasa, óxido) y perfil de rugosidad.

14.10. Recubrimientos metálicos

- **Zinc (galvanizado):** Protección por barrera y sacrificio. Inmersión en caliente, electrodepósito, proyección. Muy usado en acero.
- **Cadmio:** Similar al Zn, mejor en ambientes marinos. Tóxico, fragilización por H_2.
- **Cromo:** Dureza, resistencia al desgaste. Como capa decorativa o cromo duro.
- **Níquel:** Resistencia a corrosión, base para cromado. Electrolítico o químico (níquel no electrolítico).
- **Aluminio:** Por proyección térmica, PVD, cladding. Bueno para altas temperaturas.
- **Cladding:** Laminación de una capa resistente sobre un núcleo más económico (ej. Al puro sobre Al-Cu).

14.11. Recubrimientos inorgánicos

- **Anodizado:** Capa de óxido generada electroquímicamente sobre Al, Mg, Ti. Mejora resistencia a corrosión y adhesión de pinturas.
- **Cromatizado:** Capa de conversión química (ej. Alodine). Mejora adherencia y da cierta protección.
- **Fosfatizado:** Capa de fosfatos sobre acero. Base para pinturas, evita propagación de óxido.
- **Nitruración:** Endurecimiento superficial, mejora resistencia a fatiga y corrosión-fatiga.

14.12. Recubrimientos orgánicos (pinturas)

- **Componentes:** Pigmentos, aglutinantes (resinas), solventes, aditivos.
- **Esquema típico:**
  - *Imprimación (primer):* Pigmentos anticorrosivos (cromato de Zn, fosfato de Zn, Zn en polvo). Adherencia al sustrato.
  - *Capa intermedia:* Aumenta espesor de barrera.
  - *Capa de acabado:* Barrera final, resistencia a intemperie, estética.
- **Preparación de superficie:** Crítica. Granallado (grado Sa 2.5 según ISO 8501-1) para acero.
- **Clasificación por corrosividad (ISO 12944):** C1 a C5-M (muy alta, marina). Define espesores y durabilidad.
- **Durabilidad:** Baja (2-5 años), media (5-15), alta (>15).

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **Enumere los principales métodos de protección contra corrosión.**
  Rta: Selección de materiales, modificación del medio (inhibidores), diseño, protección electroquímica (catódica/anódica), recubrimientos.
- **¿Qué precaución debe tenerse con los inhibidores anódicos?**
  Rta: Si la concentración es insuficiente, no se forma una capa pasiva continua y se acelera la corrosión por picadura. "Muy poco inhibidor es peor que nada".
- **Explique el funcionamiento de la protección catódica con ánodos de sacrificio.**
  Rta: Se conecta un metal más activo (Zn, Mg, Al) a la estructura. El ánodo se corroe preferentemente (actúa como ánodo de la pila), protegiendo catódicamente la estructura.
- **Diferencia entre protección catódica por corriente impresa y por ánodos de sacrificio.**
  Rta: Ánodos de sacrificio: no requieren fuente externa, se consumen, para estructuras pequeñas o aisladas. Corriente impresa: fuente externa, ánodos inertes, para grandes estructuras, requiere mantenimiento.
- **¿En qué casos se aplica protección anódica y qué ventajas tiene?**
  Rta: Se aplica a metales activo-pasivos (aceros inox, Ti) en medios agresivos. Ventajas: baja corriente requerida, aplicable en medios muy agresivos, la corriente indica velocidad de corrosión.
- **¿Por qué la preparación de superficie es el paso más crítico en pintura?**
  Rta: Porque determina la adherencia del recubrimiento. Una mala preparación (grasa, óxido, perfil inadecuado) es causa de la mayoría de las fallas prematuras de pintura.
- **¿Qué significa el grado de preparación Sa 2.5 según ISO 8501-1?**
  Rta: Chorreado abrasivo hasta metal casi blanco. Se elimina toda la cascarilla de laminación, óxido y suciedad, dejando solo ligeras sombras en forma de manchas o estrías.
- **¿Qué función cumple la imprimación en un esquema de pintura?**
  Rta: Contiene pigmentos anticorrosivos (cromato de Zn, fosfato de Zn, polvo de Zn) que protegen el sustrato y aseguran la adherencia de las capas superiores.
- **Clasificación de ambientes según ISO 12944.**
  Rta: C1 (muy baja), C2 (baja), C3 (media), C4 (alta), C5-I (muy alta industrial), C5-M (muy alta marina).
- **Mencione tres reglas de diseño para prevenir corrosión.**
  Rta: (1) Evitar rendijas y zonas de estancamiento. (2) Facilitar drenaje completo. (3) Evitar contacto de metales disímiles o aislar.

15. DISEÑO Y SELECCIÓN DE MATERIALES

15.1. Importancia del diseño en prevención de corrosión

- Un buen diseño puede eliminar problemas de corrosión antes de que ocurran (.[es] más barato cambiar líneas en un plano que reparar una estructura fallada").
- El diseño debe considerar requisitos mecánicos, de resistencia y un margen para corrosión.
- Debe existir comunicación entre diseñadores e ingenieros de corrosión.

15.2. Criterios para selección de materiales

- **Resistencia a corrosión en el medio específico:** No existen materiales universales; cada medio requiere análisis particular.
- **Propiedades mecánicas:** Resistencia, tenacidad, dureza, resistencia a fatiga, fluencia.
- **Costo:** Material, fabricación, mantenimiento, vida útil esperada.
- **Disponibilidad:** Formas comerciales (chapas, tubos, perfiles), plazos de entrega.
- **Fabricabilidad:** Soldabilidad, conformabilidad, maquinabilidad.
- **Normativas y códigos:** Requisitos específicos para cada industria (petróleo, química, nuclear, etc.).

15.3. Combinaciones material-medio naturalmente resistentes

- Aceros inoxidables - Ácido nítrico
- Níquel y aleaciones - Medios cáusticos
- Monel (Ni-Cu) - Ácido fluorhídrico
- Hastelloys (Ni-Mo) - Ácido clorhídrico caliente
- Plomo - Ácido sulfúrico diluido
- Aluminio - Exposición atmosférica
- Estaño - Agua destilada
- Titanio - Soluciones oxidantes calientes
- Tantalio - Resistencia máxima a corrosión (similar al vidrio)
- Acero al carbono - Ácido sulfúrico concentrado (>70 %)

15.4. Reglas generales de diseño

- **Prever sobreespesor por corrosión (corrosion allowance):** Generalmente se duplica el espesor requerido por resistencia mecánica para compensar pérdidas futuras.
- **Evitar geometrías que acumulen líquido:** Fondos inclinados hacia drenajes, evitar zonas bajas sin salida.
- **Evitar rendijas:** Usar soldadura a tope en lugar de remaches o uniones solapadas. Si hay juntas, que sean continuas y accesibles.
- **Facilitar limpieza e inspección:** Diseñar para que todas las superficies sean accesibles.
- **Evitar contacto de metales disímiles:** Si es inevitable, aislar eléctricamente o usar ánodos de sacrificio.
- **Evitar curvaturas cerradas en tuberías:** Usar codos de radio largo para minimizar erosión e impingement.
- **Evitar zonas de turbulencia:** Diseñar entradas y cambios de dirección suaves.
- **Evitar tensiones mecánicas excesivas:** Prevenir SCC y corrosión fatiga. Considerar tensiones residuales de soldadura y fabricación.
- **Proteger contra vibraciones:** Especialmente en intercambiadores de calor, tuberías.
- **Excluir aire cuando sea posible:** En tanques que ïnhalan.[a]l vaciarse, usar atmósfera inerte.
- **Evitar puntos calientes:** Distribución uniforme de temperatura en intercambiadores.

15.5. Diseño para soldadura

- Preferir soldadura a tope sobre traslapes (elimina rendijas).
- Considerar tensiones residuales y distorsión.
- Usar secuencias de soldadura que minimicen tensiones.
- En materiales susceptibles a SCC, considerar alivio de tensiones post-soldadura.
- Accesibilidad para soldar e inspeccionar.

15.6. Diseño para facilitar drenaje

- Fondos de tanques con pendiente hacia la boca de drenaje.
- Evitar bolsas donde pueda acumularse líquido.
- En tuberías, evitar tramos horizontales largos sin drenaje.
- En perfiles estructurales, orientarlos con el lado abierto hacia abajo.

15.7. Diseño para evitar rendijas

Diseño pobre	Diseño mejorado
Uniones solapadas remachadas	Soldadura a tope
Juntas con material absorbente	Juntas impermeables o soldadura con
Soportes con contacto directo	Soportes con separadores o sellados
Perfiles en U con apertura arriba	Perfiles en U con apertura abajo o cer

15.8. Diseño para corrosión-erosión

- Usar codos de radio largo en lugar de codos cerrados.
- Evitar obstrucciones y cambios bruscos de sección.
- Colocar placas deflectoras en zonas de impacto.
- Aumentar espesor en zonas críticas previsibles (ej. codos).
- Diseñar para velocidades por debajo de la crítica.

15.9. Purificación de metales

- La resistencia a corrosión de metales puros suele ser mejor que la de aquellos con impurezas.
- **Ejemplos:**
  - Aluminio puro (>99.5 %) para peróxido de hidrógeno (evita descomposición catalítica).
  - Reducción de Fe en Al elimina corrosión localizada por segregaciones.
  - Circonio fundido por arco (más puro) es más resistente que fundido por inducción.
- Limitación: metales puros son más caros y con menores propiedades mecánicas.

15.10. Selección de no metálicos

- **Plásticos:** Buenos para ácidos no oxidantes (HCl), cloruros. Limitaciones: temperatura, solventes, resistencia mecánica.
- **Cauchos:** Flexibilidad, resistencia a abrasión. Limitación temperatura.
- **Cerámicos:** Excelente resistencia a corrosión y alta temperatura. Frágiles, baja resistencia a tracción.
- **Grafito:** Resistencia química, buena conductividad térmica/eléctrica. Frágil.
- **Madera:** Usos tradicionales, atacada por algunos agentes.

15.11. Normas y códigos aplicables

- **ISO 12944:** Pinturas y protección de estructuras de acero.
- **AWS D1.1:** Soldadura estructural.
- **ASME B31.3:** Tuberías de proceso.
- **NACE MR0175/ISO 15156:** Materiales para ambientes con H_2S.
- **ASTM:** Ensayos de corrosión y especificaciones de materiales.

15.12. Documentación y especificaciones

- Especificar claramente los materiales de construcción (norma, grado, condición).
- Incluir procedimientos de control de calidad.
- Especificar condiciones de almacenamiento y protección durante fabricación.
- Establecer procedimientos de operación y mantenimiento.

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **Enumere cinco reglas básicas de diseño para prevenir corrosión.**
  Rta: (1) Prever sobreespesor por corrosión. (2) Evitar rendijas y zonas de estancamiento. (3) Facilitar drenaje completo. (4) Evitar contacto de metales disímiles. (5) Evitar curvaturas cerradas y turbulencias.
- **¿Por qué es preferible soldadura a tope sobre uniones remachadas?**
  Rta: Las uniones remachadas crean rendijas donde puede acumularse electrolito estancado, favoreciendo la corrosión por rendija (crevice). La soldadura a tope elimina estas rendijas.
- **¿Qué es el sobreespesor por corrosión (corrosion allowance)?**
  Rta: Es un espesor adicional de metal previsto en el diseño para compensar la pérdida de material por corrosión durante la vida útil del equipo. Generalmente se calcula como velocidad de corrosión esperada × vida útil × factor de seguridad.
- **Mencione tres combinaciones material-medio naturalmente resistentes.**
  Rta: Aceros inoxidables - ácido nítrico; Níquel - medios cáusticos; Plomo - ácido sulfúrico diluido; Titanio - soluciones oxidantes calientes.
- **¿Cómo debe diseñarse un tanque para evitar problemas de corrosión por acumulación?**
  Rta: Con fondo inclinado hacia la boca de drenaje, para que no queden líquidos residuales. Evitar refuerzos horizontales que puedan acumular agua.
- **¿Qué consideraciones de diseño deben tenerse para prevenir corrosión-erosión?**
  Rta: Usar codos de radio largo, evitar cambios bruscos de dirección, colocar deflectores en zonas de impacto, aumentar espesor en zonas críticas, mantener velocidad por debajo de la crítica.
- **¿Por qué el aluminio puro es preferible al aluminio con impurezas para ciertas aplicaciones?**
  Rta: Porque las impurezas (ej. Fe) pueden segregar y causar corrosión localizada. En aplicaciones como peróxido de hidrógeno, las impurezas pueden catalizar la descomposición.
- **¿Cuándo se justifica usar un material no metálico en lugar de uno metálico?**
  Rta: Cuando el medio es muy agresivo para metales (ej. HCl), cuando se requiere aislamiento eléctrico, o cuando el costo es menor. Considerar limitaciones de temperatura y resistencia mecánica.
- **¿Qué información debe incluirse en las especificaciones de materiales?**
  Rta: Norma de referencia, grado del material, condición de entrega (tratamiento térmico), acabado superficial, tolerancias, ensayos requeridos, certificaciones.
- **¿Por qué es importante especificar condiciones de almacenamiento de equipos?**
  Rta: Para evitar corrosión durante la construcción o antes de la puesta en marcha. Ejemplo: aceros inoxidables pueden sufrir SCC por cloruros si se almacenan cerca del mar sin protección.

16. INHIBIDORES (ANÓDICOS, CATÓDICOS Y MIXTOS)

16.1. Concepto de inhibidor

- Sustancia que, añadida en pequeñas concentraciones a un medio corrosivo, disminuye la velocidad de corrosión.
- Actúan interfiriendo en las reacciones electroquímicas (anódicas, catódicas o ambas).
- Son específicos para cada sistema metal-medio.
- Se usan principalmente en sistemas cerrados (recirculación) donde la concentración puede mantenerse.

16.2. Clasificación por mecanismo de acción

- **Inhibidores anódicos:** Interfieren en la reacción anódica (oxidación del metal).
- **Inhibidores catódicos:** Interfieren en la reacción catódica (reducción del oxidante).
- **Inhibidores mixtos (adsorción):** Afectan ambas reacciones, generalmente por adsorción en la superficie.

16.3. Inhibidores anódicos

- **Mecanismo:** Favorecen la formación de una capa pasiva (óxido) sobre el metal, aumentando la polarización anódica.
- **Ejemplos:** Cromatos (CrO_4^{2-}), nitritos (NO_2^-), nitratos (NO_3^-), molibdatos (MoO_4^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), silicatos, benzoatos.
- **Característica crítica:** Requieren concentración suficiente para formar una capa continua. Si la concentración es baja, pueden causar corrosión por picadura (áreas no protegidas actúan como ánodos pequeños frente a grandes cátodos).
- **Regla:** "Muy poco inhibidor anódico es peor que nada".

16.4. Inhibidores catódicos

- **Mecanismo:** Interfieren en la reacción catódica, aumentando la polarización catódica.
- **Tipos:**
  - *Formadores de precipitados:* Iones que precipitan como hidróxidos o carbonatos en zonas catódicas (alcalinas), formando una barrera. Ej: sales de Zn, Mg, Ni, Ca (dureza del agua).
  - *Venenos catódicos:* Dificultan la recombinación de H atómico a H_2, aumentando el sobrepotencial de hidrógeno. Ej: iones de As, Sb, Bi. Se usan en medios ácidos.
  - *Removedores de oxígeno:* Eliminan el oxidante (oxígeno disuelto). Ej: sulfito de sodio (Na_2SO_3), hidrazina (N_2H_4).
- **Ventaja:** No presentan riesgo de acelerar corrosión localizada si la dosis es baja (disminuyen la corriente catódica, por lo tanto disminuye la corrosión general).

16.5. Inhibidores de adsorción (mixtos)

- **Mecanismo:** Compuestos orgánicos que se adsorben sobre la superficie metálica, formando una película protectora que inhibe tanto la reacción anódica como la catódica.
- **Adsorción:** Puede ser física (fuerzas de Van der Waals) o química (quimisorción, formación de enlaces).

- **Ejemplos:** Aminas, mercaptanos, compuestos de azufre, compuestos de fósforo, ciertos colorantes.
- **Eficacia:** Depende de la estructura molecular, concentración, temperatura, y presencia de otros iones.
- **Aplicaciones:** Ácidos (decapado, limpieza industrial), aguas de refrigeración, sistemas de extracción de petróleo.

16.6. Inhibidores de fase vapor (VCI)

- **Mecanismo:** Compuestos con alta presión de vapor que subliman y se condensan sobre superficies metálicas, formando una capa protectora.
- **Aplicaciones:** Protección durante almacenamiento y transporte de piezas metálicas (embalajes, bolsas, papeles VCI).
- **Ejemplos:** Diciclohexilamina, nitrito de diciclohexilamina, benzotriazol (para Cu).
- **Limitaciones:** Solo efectivos en espacios cerrados, no para largos períodos a la intemperie.

16.7. Inhibidores para medios ácidos

- Se usan en decapado, limpieza de calderas, acidificación de pozos petroleros.
- Suelen ser compuestos orgánicos (aminas, alcoholes, mercaptanos, derivados de quinolina) que se adsorben.
- Ejemplo: Hexamina en HCl para acero.
- También se usan venenos catódicos (As, Sb) aunque son tóxicos.

16.8. Inhibidores para medios neutros

- Principalmente inhibidores anódicos (cromatos, nitritos, molibdatos) y catódicos (polifosfatos, silicatos, Zn).
- En aguas de refrigeración, se usan combinaciones (sinérgicas) como cromato-Zn, fosfato-Zn, molibdato-Zn.
- También inhibidores de adsorción (benzotriazol para Cu, tolitriazol para aleaciones de Cu).

16.9. Sinergismo entre inhibidores

- La combinación de dos o más inhibidores puede ser más efectiva que la suma de los efectos individuales.
- **Ejemplos:**
  - Cromato + Zn: el Zn precipita catódicamente, el cromato pasiva anódicamente.
  - Fosfato + Zn: similar.
  - Aminas + yoduros: mejor adsorción en medios ácidos.
- Permite reducir concentraciones totales y minimizar efectos secundarios (toxicidad, costo).

16.10. Factores que afectan la eficacia de inhibidores

- **Concentración:** Cada inhibidor tiene una concentración óptima. Por debajo, puede ser ineficaz o peligroso (anódicos). Por encima, puede haber desperdicio o problemas de solubilidad.
- **Temperatura:** Generalmente disminuye eficacia (aumenta desorción, descomposición). Algunos inhibidores son efectivos hasta cierta temperatura.
- **pH:** Cada inhibidor tiene un rango de pH de eficacia.
- **Velocidad del fluido:** Puede afectar la formación de la película (muy alta velocidad puede remover el inhibidor).
- **Presencia de otros iones:** Cl^- y SO_4^{2-} compiten por adsorción y pueden reducir eficacia.
- **Material:** Específico para cada metal.

16.11. Limitaciones de los inhibidores

- **Toxicidad:** Muchos inhibidores (cromatos, arseniatos, nitritos) son tóxicos y requieren manejo especial.
- **Contaminación:** Pueden contaminar el producto (industria alimenticia, farmacéutica).
- **Costo:** Algunos son costosos.
- **Especificidad:** No existe un inhibidor universal; deben seleccionarse para cada sistema.
- **Mantenimiento:** Requieren control periódico de concentración.
- **No aplicables en sistemas abiertos de un solo paso:** Por el costo y la dificultad de mantener concentración.

16.12. Aplicaciones típicas

Aplicación	Tipo de inhibidor
Decapado ácido (HCl, H_2SO_4)	Aminas, alcoholes, sulfuros orgánicos
Aguas de refrigeración	Cromatos, fosfatos, molibdatos + Zn
Calderas	Fosfatos, aminas, hidrazina
Extracción de petróleo	Aminas, imidazolinas
Protección temporal (VCI)	Sales de aminas, benzotriazol
Industria alimenticia	Fosfatos, silicatos (menos tóxicos)

16.13. Selección de inhibidores

- Identificar el metal y el medio (composición, pH, temperatura, velocidad).
- Conocer la concentración óptima y el rango de eficacia.
- Evaluar toxicidad y compatibilidad con el proceso.
- Considerar sinergias para reducir concentraciones.
- Realizar ensayos previos en condiciones representativas.
- Establecer un programa de monitoreo y control.

Tips para examen: preguntas frecuentes

- **¿Qué es un inhibidor de corrosión?**
  Rta: Una sustancia que, añadida en pequeñas concentraciones a un medio corrosivo, disminuye la velocidad de corrosión sin modificar significativamente la concentración de los agentes agresivos.
- **Clasifique los inhibidores según su mecanismo de acción.**
  Rta: Anódicos (interfieren en la oxidación del metal), catódicos (interfieren en la reducción del oxidante), mixtos (adsorción, afectan ambas reacciones).
- **¿Qué riesgo tienen los inhibidores anódicos si se usan en concentración insuficiente?**
  Rta: Pueden causar corrosión por picadura. Al no formarse una capa pasiva continua, las áreas no protegidas actúan como pequeños ánodos frente a grandes áreas catódicas, concentrando el ataque.
- **¿Cómo actúan los inhibidores catódicos por precipitación?**
  Rta: En zonas catódicas se genera alcalinidad (OH^-). Esto precipita sales insolubles de cationes añadidos (Zn, Mg, Ca) formando una barrera que dificulta la reducción de oxígeno.
- **Mencione tres ejemplos de inhibidores anódicos.**
  Rta: Cromatos (CrO_4^{2-}), nitritos (NO_2^-), molibdatos (MoO_4^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), silicatos.
- **¿Qué son los inhibidores de fase vapor (VCI) y dónde se aplican?**
  Rta: Son compuestos con alta presión de vapor que subliman y se condensan sobre superficies metálicas formando una capa protectora. Se usan en embalajes para protección durante almacenamiento y transporte.
- **Explique el concepto de sinergismo entre inhibidores.**
  Rta: Es cuando la combinación de dos o más inhibidores produce un efecto mayor que la suma de los efectos individuales. Permite usar concentraciones más bajas y mejorar la protección.
- **¿Por qué los inhibidores se usan principalmente en sistemas cerrados?**
  Rta: Porque requieren mantener una concentración adecuada en el medio. En sistemas abiertos de un solo paso, la reposición continua sería costosa y difícil de controlar.
- **¿Qué factores deben considerarse al seleccionar un inhibidor?**
  Rta: Metal y medio (composición, pH, temperatura, velocidad), concentración óptima, toxicidad, compatibilidad con el proceso, costo, necesidad de monitoreo.
- **¿Cómo actúa la hidrazina (N_2H_4) como inhibidor?**
  Rta: Actúa como removedor de oxígeno: $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$. Elimina el oxígeno disuelto, impidiendo la reacción catódica de reducción de oxígeno. Se usa en calderas.